

# Das Problem Akmit-Ägirin

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Karl-Heinz Schüller

aus Nürnberg

Sonderdruck aus

Beiträge zur Mineralogie und Petrographie, Band 6, Heft 2, S. 112—138 (1958)

Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen  
Fakultät der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1957

Dekan: Universitätsprofessor Dr. TH. SCHNEIDER

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. TH. ERNST

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. ANDRESS

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Erlangen

## Das Problem Akmit—Ägirin

Von

KARL-HEINZ SCHÜLLER

Mit 22 Textabbildungen

*(Eingegangen am 30. September 1957)*



| Inhaltsübersicht |                                                                                                                                      | Seite |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| I.               | Einleitung und Problemstellung . . . . .                                                                                             | 112   |
| II.              | Literaturübersicht . . . . .                                                                                                         | 113   |
| III.             | Allgemeine Bemerkungen zur präparativen Darstellung der Pyroxene . . . . .                                                           | 115   |
| IV.              | Beschreibung der einzelnen Versuche . . . . .                                                                                        | 117   |
|                  | 1. Darstellung von $\text{NaFe}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_6$ . . . . .                                                         | 117   |
|                  | 2. Darstellung von $\text{NaCr}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_6$ . . . . .                                                         | 118   |
|                  | 3. Darstellung von $\text{NaV}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_6$ . . . . .                                                          | 118   |
|                  | 4. Einbau von $\text{Ca}^{2+}$ und einem weiteren 2wertigen Kation in den Akmit . . . . .                                            | 119   |
|                  | a) Einbau von $\text{Ca}^{2+}$ und $\text{Mg}^{2+}$ S. 119. — b) Einbau von $\text{Ca}^{2+}$ und $\text{Fe}^{2+}$ S. 119. —          |       |
|                  | c) Einbau von $\text{Ca}^{2+}$ und $\text{Mn}^{2+}$ S. 121. — d) Einbau von $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ und $\text{Mn}^{2+}$ |       |
|                  | S. 121. — e) Einbau von $\text{Ca}^{2+}$ und $\text{Co}^{2+}$ S. 122. — f) Einbau von $\text{Ca}^{2+}$ und $\text{Ni}^{2+}$          |       |
|                  | S. 122. — g) Einbau von $\text{Ca}^{2+}$ und $\text{Zn}^{2+}$ S. 122                                                                 |       |
|                  | 5. Ersatz des $\text{Fe}^{3+}$ im Akmit durch $\text{Ti}^{4+}$ und ein 2wertiges Metallion . . . . .                                 | 123   |
|                  | a) Einbau von $\text{Ti}^{4+}$ und $\text{Mg}^{2+}$ S. 123. — b) Einbau von $\text{Ti}^{4+}$ und $\text{Mn}^{2+}$ S. 123. —          |       |
|                  | c) Einbau von $\text{Ti}^{4+}$ und $\text{Fe}^{2+}$ S. 123. — d) Einbau von $\text{Ti}^{4+}$ und $\text{Zn}^{2+}$ S. 123             |       |
|                  | 6. Ersatz des $\text{Fe}^{3+}$ im Akmit durch $\text{Zr}^{4+}$ und $\text{Fe}^{2+}$ . . . . .                                        | 123   |
|                  | 7. Einbau von $\text{Cd}^{2+}$ und einem weiteren 2wertigen Kation in den Akmit . . . . .                                            | 124   |
|                  | a) Einbau von $\text{Cd}^{2+}$ und $\text{Mg}^{2+}$ S. 124. — b) Einbau von $\text{Cd}^{2+}$ und $\text{Mn}^{2+}$ S. 124. —          |       |
|                  | c) Einbau von $\text{Cd}^{2+}$ und $\text{Fe}^{2+}$ S. 124. — d) Einbau von $\text{Cd}^{2+}$ und $\text{Co}^{2+}$ S. 125. —          |       |
|                  | e) Einbau von $\text{Cd}^{2+}$ und $\text{Zn}^{2+}$ S. 125                                                                           |       |
|                  | 8. Ergebnisse aus den Schmelzversuchen . . . . .                                                                                     | 125   |
| V.               | Absorptionsmessungen . . . . .                                                                                                       | 126   |
|                  | 1. Meßapparatur . . . . .                                                                                                            | 126   |
|                  | 2. Fehlerbetrachtung . . . . .                                                                                                       | 127   |
|                  | 3. Beschreibung der verwendeten synthetischen Proben . . . . .                                                                       | 128   |
|                  | 4. Ergebnisse bei synthetischen Proben . . . . .                                                                                     | 129   |
|                  | 5. Vergleich mit natürlichen Pyroxenen . . . . .                                                                                     | 132   |
|                  | 6. Beschreibung der Schliffe mit natürlichen Ägirinen . . . . .                                                                      | 132   |
| VI.              | Röntgenographischer Teil . . . . .                                                                                                   | 134   |
|                  | Zusammenfassung . . . . .                                                                                                            | 137   |
|                  | Literatur . . . . .                                                                                                                  | 138   |

## I. Einleitung und Problemstellung

In der Pyroxengruppe nehmen die Alkalipyroxene eine besondere Stellung ein, denn bei der normalen Kristallisation eines Magma geht das Alkali im wesentlichen in die Feldspäte, während die Pyroxene vorwiegend die 2- und 3wertigen Kationen aufnehmen. Die Bildung der Alkalipyroxene weist also auf einen Alkaliüberschuß im Magma hin.

Bei den natürlichen Pyroxenen handelt es sich fast immer um Mischkristalle zwischen den theoretischen Endgliedern, wobei Kristalle komplizierter Zusammensetzung entstehen können. Bei den Alkalipyroxenen ergibt die Analyse stets einen

Gehalt an 2wertigen Kationen, so daß es sich hier stets um Mischglieder zum Diopsid oder Hedenbergit hin handelt.

Das reine Endglied  $\text{NaFe}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_6$  ist in der Natur nicht vertreten. Die dieser Grenzzusammensetzung nahekommenden Mischglieder treten in 2 Varietäten auf, die sich vor allem durch ihre Farbe unterscheiden, wobei es jedoch bisher nicht gelungen ist, den Unterschied in der Farbe auf die chemische Konstitution zurückzuführen.

Im Rahmen der am hiesigen Institut durchgeführten Untersuchungen über Pyroxene wird in der vorliegenden Arbeit durch den Vergleich von synthetischen Kristallen mit natürlichen Pyroxenen geklärt, in welchem Verhältnis das reine Endglied zu den natürlichen Mineralen steht, besonders mit welchem Namen es zu belegen ist und wie sich die Mischkristallbildung mit geringen Mengen anderer Pyroxene auf die Farbe auswirkt.

## II. Literaturübersicht

Die zuerst von BERZELIUS beschriebenen Minerale Akmit und Ägirin werden seit der Ermittlung der gemeinsamen Formel  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  durch TSCHERMAK als 2 Varietäten des gleichen Minerals behandelt, wobei es nach STRUNZ üblich ist, die im Dünnschliff braun durchsichtigen Kristalle als Akmit, die grün durchsichtigen als Ägirin zu bezeichnen.

Trotz dieser chemischen Ähnlichkeit hat es nicht an Versuchen gefehlt, charakteristische Unterschiede zwischen beiden Arten zu finden.

BRÖGGER hat sich bei seinen Untersuchungen im Oslogebiet auch mit den dortigen Vorkommen von Akmit und Ägirin befaßt und beschreibt sehr eingehend die gemeinsamen Merkmale und Unterschiede. Aus seinen sehr ausführlichen Untersuchungen sei das Wesentliche entnommen:

Das Achsenverhältnis ist für beide Varietäten sehr ähnlich, jedoch zeigen die von BRÖGGER untersuchten Akmite Zonarbau, wobei ein grüner Kern von braunen Randpartien umgeben ist. Da die braune Substanz nur auf bestimmten Flächen auftritt, ist eine genaue Vermessung der Flächenwinkel nur für die grüne Substanz möglich.

In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle bildet Akmit Zwillinge, während Ägirin im allgemeinen als Einzelkristall vorliegt. Akmit und Ägirin haben eine Reihe von Flächen gemeinsam, während andere Flächen nur bei einer Varietät auftreten und bei der anderen stets fehlen; so sind die Flächen (31 $\bar{1}$ ) und (261) für Akmit, (592) für Ägirin charakteristisch.

Auch in der Analyse findet BRÖGGER Unterschiede, wobei der Akmit einen größeren Anteil an theoretischem Akmitmolekül besitzt.

Akmit ist äußerlich braun und hat schwachen Pleochroismus, Ägirin ist äußerlich grün und zeigt starken Pleochroismus. An den optischen Eigenschaften ist bemerkenswert, daß Akmit und Ägirin im Gegensatz zu allen anderen Mineralen der Pyroxengruppe 2achsige negativ sind.

Akmit tritt viel seltener auf als Ägirin.

Auch in neuerer Zeit wurden Versuche unternommen, charakteristische Merkmale für Akmit und Ägirin zu finden und besonders die Unterschiede in der Farbe auf eine verschiedene chemische Konstitution zurückzuführen. WASHINGTON und MERWIN haben untersucht, inwieweit die Farbe durch seltene Elemente bedingt ist und die Hypothese aufgestellt, daß im braungelben Akmit  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und Oxyde anderer seltener Erden vorhanden sind, während sie im grünen Ägirin fehlen. Obwohl eine Tendenz in dieser Richtung zu erkennen war, ist der strenge Beweis für diese Ansicht nicht gelungen.

GROUT beschreibt ein Vorkommen von Akmit in Minnesota und kommt auf Grund seiner eigenen Analysen und der von WASHINGTON und MERWIN zu dem Schluß, daß die braune Farbe des Akmit durch die Anwesenheit von Mn im Gitter bedingt sei, während bei Fehlen einer größeren Menge von Mn die grüne Farbe auftritt.

Akmit mit einem Pleochroismus von rosa nach hellblau werden bei DE VILLIERS beschrieben. Der außerordentliche Pleochroismus wird auf die Anwesenheit geringer Mengen  $\text{NaMn}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_6$  zurückgeführt.

Nach den Untersuchungen von WASHINGTON und MERWIN an natürlichen Kristallen sind Akmit, Diopsid und Hedenbergit in allen Verhältnissen mischbar. Für die Benennung schlagen sie vor, daß die Mischglieder dann mit dem Namen der reinen Komponente zu belegen sind, wenn diese in dem betreffenden Mineral zu mehr als 80% vorliegt.

Hingegen wählt TRÖGER (2) als Grenze zwischen Akmit und Ägirinaugit  $\text{Na}_{0,75}\text{Fe}_{0,75}^{3+}$ , da bei einem Mischkristall dieser Zusammensetzung die Auslöschungsschiefe  $X^{\wedge}c$  gerade  $0^\circ$  ist.

SABINE schlägt als Grenze  $\text{Na}_{0,45}\text{Fe}_{0,45}^{3+}$  vor, wobei die Akmit und Ägirine dann optisch negativ sind, während die Ägirinaugite positiv sind.

Versuche zur Synthese von Akmit verliefen bis zum Ende des 19. Jahrhunderts stets erfolglos; in allen Fällen erstarrte die Schmelze glasig, auch wenn natürlicher Akmit umgeschmolzen wurde. Die Synthese gelang schließlich BÄCKSTRÖM und später WEYBERG (1) aus Kieselsäure, Eisenoxyd und Soda, wobei neben den Ägirinadeln Eisenoxyde vorlagen. WEYBERG hat außerdem analoge Versuche zur Darstellung eines Natrium-Chromsilikates durchgeführt (2) (3).

Das Schmelzverhalten von Akmit wird verständlich durch die Arbeiten von BOWEN und SCHAIRER, BOWEN, SCHAIRER und WILLEMS, die sich mit dem System  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  befaßten. Akmit schmilzt inkongruent bei  $990^\circ$  unter Ausscheidung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Bildung einer eisenoxydärmeren Schmelze.

Aus dieser Literaturübersicht ergibt sich, daß eine Aussage bezüglich des Endgliedes der Mischkristallreihe vom Diopsid-Hedenbergit zum eisenreichen Alkalipyroxen durch die Untersuchung der natürlichen Pyroxene wegen ihrer komplexen Natur nicht gewonnen werden kann. Es war deshalb notwendig, zur Beantwortung dieser Frage dieses Endglied synthetisch herzustellen und hierbei wegen der polyvalenten Natur des Eisens besondere Maßnahmen zur genauen Festlegung des Oxydationsgrades zu ergreifen. Darüber hinaus wurden Mischkristalle hergestellt, in denen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Fe}^{3+}$  in geringer Menge durch andere Ionen ersetzt wurden. Der Einfluß dieser Mischkristallbildung wurde optisch und röntgenographisch untersucht.

Eine Unterscheidung von Akmit und Ägirin ist nach den Untersuchungsergebnissen von BRÖGGER einerseits auf Grund des Auftretens charakteristischer Flächen, andererseits auf Grund der Farbe möglich. Für die hier durchgeführten Untersuchungen kam dabei als Unterscheidungsmerkmal nur die Farbe in Betracht, da die Pyramidenflächen an den synthetischen kleinen Kristallen nicht beobachtet werden konnten.

Das Thema der vorliegenden Arbeit wurde insofern etwas erweitert, als auch Versuche zur Darstellung der in der Natur nicht vorkommenden Pyroxene  $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$  und  $\text{NaV}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_6$  gemacht wurden.

### III. Allgemeine Bemerkungen zur präparativen Darstellung der Pyroxene

Als Grundlage für unsere synthetischen Versuche dienten die Untersuchungen von BOWEN, SCHAIRER und WILLEMS im ternären System  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ .

Eine Reihe unserer Versuche ergab, daß die angesetzte Versuchszeit nicht zur vollständigen Reaktion zwischen der Schmelze und dem daneben vorliegenden Hämatit ausreichte, so daß die erhaltenen Pyroxenkristalle stets durch Eisenoxyd stark verunreinigt waren. Auch die von WEYBERG (1) zuerst angewandte Methode, mit einem großen Überschuß von  $\text{NaCl}$  zu schmelzen, lieferte keine einwandfreien Ergebnisse, da hierbei nur sehr kleine Kristalle entstanden, neben denen ebenfalls Eisenoxyd vorlag, von dem durch tagelanges Kochen mit konzentrierter Salzsäure befreit werden mußte.

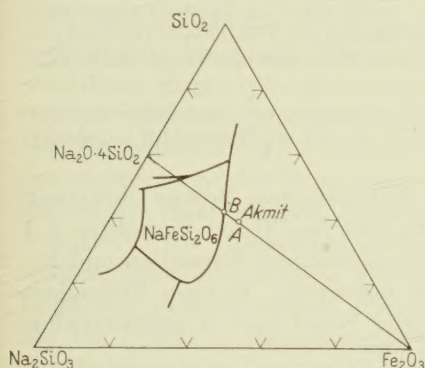


Abb. 1

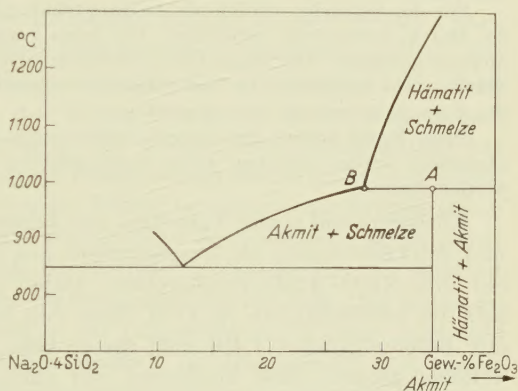


Abb. 2

Abb. 1. Ausscheidungsgebiet von  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  im ternären System  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nach BOWEN, SCHAIRER und WILLEMS

Abb. 2. Schnitt:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nach BOWEN und SCHAIRER

Wir kristallisierten deshalb nicht aus einer Schmelze der theoretischen Zusammensetzung des Akmit (Punkt A in Abb. 1 und 2), sondern setzten der Schmelze überschüssiges Alkali und überschüssige Kieselsäure zu, so daß die Schmelzzusammensetzung dem Punkt B in Abb. 1 und 2 entsprach. Die Schmelze enthielt dementsprechend  $71,5\% \text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2 + 28,5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Bei den Versuchen zur Darstellung von Mischkristallen wurden die Ausgangsstoffe für den Akmitanteil ebenfalls in diesem Verhältnis vorgegeben, während die Grundstoffe für die Verbindungen, mit denen Mischkristalle gebildet werden sollten, im molaren Verhältnis vorgegeben wurden.

Zur Untersuchung des Oxydationsgrades des Eisens wurden die Versuche zu einem großen Teil im Vakuum durchgeführt, grundsätzlich dann, wenn oxydierbare Substanzen im Ansatz zugegen waren. Hierzu wurden die Proben in einem einseitig geschlossenen Quarzrohr an einen Schliff angeschmolzen, der mit einer Hochvakuumpumpe verbunden wurde. Nach dem Evakuieren wurde ausgeheizt und die Probe abgeschmolzen.

Waren dagegen nur Oxyde von monovalenten Metallen oder von Metallen in der höchsten Wertigkeitsstufe vorhanden, so wurde teilweise auf Vakuum verzichtet und der Schmelzversuch in einer offenen Ampulle durchgeführt. Hierdurch sollte untersucht werden, ob bei der erreichten Temperatur bereits eine

Zersetzung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  unter Sauerstoffabgabe in einem Umfang eintritt, die die Ergebnisse beeinflußt.

In der geschlossenen Vakuumampulle stellt sich ein entsprechender Sauerstoffpartialdruck durch Zersetzung von Eisenoxyd und Bildung von  $\text{Fe}^{2+}$  ein, worauf die Reaktion zum Stillstand kommt, dagegen ist die Zersetzungsreaktion bei offener Ampulle durch den vorhandenen Sauerstoffpartialdruck zurückgedrängt, jedoch schreitet eine einmal begonnene Reaktion wegen des Druckausgleiches weiter fort.

Da der Vergleich von Versuchen mit und ohne Vakuum in keinem Fall einen merklichen Unterschied zeigte, scheint die Zersetzung von Eisenoxyd bei unseren Bedingungen sich in sehr geringen Grenzen zu halten.

Für die Versuche wurden als Ausgangsstoffe Chemikalien „pro analysi“ oder reinst der Fa. Merck, Darmstadt, verwendet. Für jeden Versuch wurde etwa 1 g Substanz eingewogen und gut gemischt. Die Tiegel für die Schmelzversuche wurden aus Platinblech von 0,02 mm Stärke selbst hergestellt, sie hatten einen Durchmesser von 9 mm und eine Höhe von 18 mm; das Fassungsvermögen betrug etwa 1 g.

Diese Tiegel hatten den Vorteil, daß sie nach dem Schmelzen von dem Schmelzkuchen abgerissen werden konnten, wobei dieser erhalten blieb, so daß ein Dünnschliff angefertigt werden konnte.

Entsprechend einem Vorschlag von BOWEN und SCHAIRER, BOWEN, SCHAIRER und WILLEMS wurde als Ausgangsstoff aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Verhältnis 4:1 ein Glas  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$  erschmolzen. Dabei war mehrmaliges Schmelzen und Ersatz des verflüchtigten  $\text{Na}_2\text{O}$  in Form von Soda notwendig. In einer Flüssigkeit mit Brechungsindex 1,491 darf dieses Glas weder Relief noch doppelbrechende Teilchen zeigen; diese Forderung war auch erfüllt.

Die Fremdstoffe, deren Einfluß auf die Farbe des Akmit untersucht werden sollten, wurden der Schmelze in einer Konzentration von 10 oder 20, in einigen Fällen zusätzlich auch von 5 oder 30 Gewichtsprozent zugesetzt. Dabei handelte es sich nicht nur um bekannte andere Pyroxenmoleküle, sondern auch um rein hypothetische Stoffe, deren Existenz in reinem Zustand nicht bekannt ist.

Die Versuche wurden in selbstgebauten Öfen durchgeführt. Die Proben wurden bis knapp über den Schmelzpunkt erhitzt und dann die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von etwa  $30^\circ/\text{Tag}$  gesenkt. Die Versuchsdauer betrug zwischen 4 und 8 Tagen.

Aus der Schmelze kristallisierten bei entsprechend langsamem Abkühlen teilweise recht große Kristalle; bei manchen Versuchen konnten ohne weiteres solche von 1 mm Durchschnittsgröße erhalten werden. Jedoch konnte auch mit der oben angeführten Arbeitsweise einer veränderten Schmelzzusammensetzung ein Auskristallisieren von Hämatit — oder auch das Verbleiben von unumgesetztem Eisenoxyd in der Schmelze — nicht vollständig vermieden werden.

Die Abkühlung wurde entsprechend dem Phasendiagramm nach BOWEN und SCHAIRER, BOWEN, SCHAIRER und WILLEMS zwischen  $850$  und  $800^\circ$  abgebrochen. Die Restschmelze erstarrte bei fast allen Versuchen glasig. Bei einer Reihe von Versuchen konnte im Dünnschliff sehr schön dendritisches Wachstum festgestellt werden.

Eine Anzahl von Versuchen zeigte vollkommen glasige Erstarrung, besonders wenn Ti oder Cd zugegeben worden war; vermutlich ist eine starke Erhöhung der Viskosität der Schmelzlösung dafür verantwortlich zu machen. Nach den Arbeiten von WINKLER ist dies so zu erklären, daß die Keimbildungshäufigkeit

stark erniedrigt ist. Es war jedoch auf Grund der gleichen Arbeiten zu erwarten, daß bei weitergehender Unterkühlung die Keimbildungshäufigkeit stark zunimmt; wird nun wieder bis fast an den Schmelzpunkt erhitzt, so gelangt man wieder in das Gebiet hoher Wachstumsgeschwindigkeit und sollte dementsprechend eine Kristallisation der Schmelze erreichen. Es gelang auch tatsächlich bei einer Reihe von Experimenten, das Kristallisieren auf diese Weise zu erzwingen.

Der tatsächliche Schmelzverlauf gestaltete sich hierbei so, daß bis  $1000^{\circ}$  erhitzt wurde, dann wurde bis etwa  $700^{\circ}$  abgekühlt und auf  $970$ – $980^{\circ}$  wieder erhitzt. Der weitere Versuchsverlauf war entsprechend wie bei den übrigen Versuchen.

Von der kleinen Substanzmenge, die bei dem Versuch anfiel, mußte außer für optische und röntgenographische Untersuchungen in einer Reihe von Fällen auch noch Material für die Anfertigung eines Dünnschliffes verwendet werden. Die verbleibende Menge des Schmelzkuchens war außerdem durch Glas und häufig auch durch Eisenoxyde verunreinigt. Aus diesem Grunde wurde davon abgesehen, hiervon chemische Analysen anzufertigen. Die einwandfreie Identifikation war jedoch möglich durch die Aufnahme eines Röntgendiagramms, wobei sich zeigte, daß entsprechend den Erwartungen in allen Fällen, bei denen eine Kristallisation eintrat, als Hauptprodukt Akmit (bzw. Ägirin) oder doch ein sehr akmitreicher Pyroxen auftrat. Dieser Befund konnte durch optische Untersuchungen bestätigt werden, wobei das optische Verhalten (2achsige negative Kristalle, bei denen im Gegensatz zu allen anderen Pyroxenen in der Längsrichtung  $X$  liegt; Auftreten der für Pyroxene charakteristischen Spaltbarkeit im Dünnschliff; fast gerade Auslöschung; hohe Brechzahl und Doppelbrechung) eine einwandfreie Bestimmung der entstandenen Kristallart zuließ.

Bei einigen Schliffen wurden auf dem Drehtisch optische Konstanten bestimmt; hierbei wurde die Schliffkipfung durch Korrektur der erhaltenen Werte nach den Tabellen von TRÖGER (3) S. 124 berücksichtigt.

Um einen Anhaltspunkt zu bekommen, inwieweit die zugesetzten Fremdionen tatsächlich in das Gitter eingebaut wurden, wurde von einer Reihe geeigneter Schmelzversuche eine halbquantitative spektralanalytische Bestimmung der zugesetzten Nebenbestandteile durchgeführt. Diese Analysen zeigten, daß die Nebenbestandteile tatsächlich mit in das Gitter eingebaut worden waren.

Die Bestimmung wurde nach ADDINK mit einer relativen Genauigkeit von etwa  $\pm 50\%$  durchgeführt.

Von der beim Schmelzen mit entstandenen Glasphase konnten die Kristalle hierzu auf Grund des verschiedenen spezifischen Gewichtes mittels Schwerflüssigkeiten abgetrennt werden.

#### IV. Beschreibung der einzelnen Versuche

##### 1. Darstellung von $\text{NaFe}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_6$

Die Schmelzzusammensetzungen werden in Gewichtsprozenten angegeben.

Entsprechend den in Abschnitt III gemachten Ausführungen hatte die Schmelze nicht die Zusammensetzung des reinen Akmit (Punkt A in Abb. 1 und 2), sondern es wurde mit einem Überschuß von Alkali und Kieselsäure kristallisiert, so daß eine Schmelze der Zusammensetzung von Punkt B (Abb. 1 und 2) vorlag; sie

enthielt demgemäß 71,5%  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ -Glas und 28,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Beim Auskristallisieren von Akmit reicherte sich die Restschmelze an Alkali und Kieselsäure an und erstarrte schließlich glasig.

Da die aus Kieselsäure, Natrium- und Eisenoxyd aufgebauten Schmelzen in dem untersuchten Bereich insgesamt leicht zur glasigen Erstarrung neigen, konnten nur bei einem Teil der Versuche zur weiteren Untersuchung geeignete Kristalle erhalten werden.

Die Kristalle sind leistenförmig, z. T. bilden sie auch Blättchen. In der Längsrichtung ( $= c$ ) liegt  $X$ . Folgende Brechungsindices (weißes Licht) wurden bestimmt:  $X = 1,777 \pm 0,003$ ;  $Y = 1,820 \pm 0,003$ ;  $Z = 1,835 \pm 0,005$ . Kleine Kristalle sind farblos, größere zeigen schwachen Pleochroismus,  $X$  = braun,  $Y$  = olivgrün; es liegt demnach Akmit vor. Die Richtung  $Z$  konnte nicht beobachtet werden, da als Blättchenebene nur die Fläche (100) beobachtet wurde, auf der  $Z$  fast senkrecht steht. Die bei den Pyroxenen verbreitet auftretenden Spaltflächen (110) und (010) konnten nach dem Zerkleinern im Mörser nicht beobachtet werden, weshalb geschlossen werden muß, daß reiner Akmit diese Spaltbarkeiten nicht sehr ausgeprägt zeigt.

Die röntgenographischen Untersuchungen und die Bestimmung von Absorptionskurven werden in einem gesonderten Kapitel im Zusammenhang behandelt.

## 2. Darstellung von $\text{NaCr}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_6$

Die Darstellung eines Natriumchrommetasilikates wird bereits von WEYBERG (2) (3) beschrieben. Jedoch gibt er auf Grund der chemischen Analyse die Zusammensetzung  $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$  an. Im Mikroskop findet er sehr kleine Kristalle mit gerader Auslöschung, in Längsrichtung liegt  $X'$ . Die Kristalle zeigen starken Pleochroismus, in Richtung  $c$  sind sie gelblichgrün, senkrecht hierzu bläulichgrün. Die Kristalle sollen rhombisch sein.

Da das Zustandsdiagramm  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  nicht untersucht ist, haben wir die Darstellungsweise des Akmit auf diese Versuche übertragen. Die Schmelze enthielt dementsprechend 71,5%  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$  und 28,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Die Proben wurden bei Temperaturen bis  $1180^\circ$  geschmolzen und dann kristallisiert; doch erstarrte die Schmelze beim Erhitzen bis zu dieser Temperatur bereits glasig, während bei Versuchen, bei denen die Maximaltemperatur um  $20-40^\circ$  niedriger lag, zahlreiche kleine Kristalle erhalten wurden.

Im Mikroskop erkennt man kleine leistenförmige Kristalle mit starkem Pleochroismus; in der Längsrichtung ( $X'$ ) sind sie gelb oder fast farblos, senkrecht hierzu ( $Z'$ ) sind sie intensiv flaschengrün. Die Auslöschung ist fast gerade. Für eine genaue Festlegung der optischen Eigenschaften waren die Kristalle zu klein.

Da das Röntgendiagramm (s. Kapitel 6) fast völlig dem des Akmit gleicht, während die optischen Eigenschaften mit den von WEYBERG bestimmten übereinstimmen, muß geschlossen werden, daß die von WEYBERG angegebene Formel nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

## 3. Darstellung von $\text{NaV}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_6$

In der Literatur konnten über die Darstellung oder Beschreibung einer solchen Verbindung keine Angaben gefunden werden. Es wurden 2 Versuche durchgeführt, wobei auch hier mit einem Überschuß von Alkali und Kieselsäure gearbeitet

wurde. Die Zusammensetzung der Schmelzen betrug 71,5%  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ -Glas + 28,5%  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Bei einem Versuch wurde auf 985°, beim anderen auf 1140° erhitzt. In beiden Fällen war die Probe zusammengesintert, der Schmelzpunkt scheint nicht erreicht worden zu sein, doch hatten die Proben in festem Zustand reagiert.

Die erhaltenen Kristalle waren sehr klein. Deshalb konnten optische Eigenschaften nicht bestimmt werden.

Das Röntgendiagramm dieser Kristalle ist dem des Akmit sehr ähnlich (s. Kapitel 6). Deshalb muß gefolgert werden, daß bei den Versuchen eine Verbindung der oben angegebenen Zusammensetzung entstanden ist.

#### 4. Einbau von $\text{Ca}^{2+}$ und einem weiteren Zwertigen Kation in den Akmit

Durch die Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  in der Schmelze wird die Kristallisations-tendenz der Schmelze im allgemeinen stark erhöht, so daß bei diesen Versuchen z. T. auch größere Kristalle (bis 0,5 mm) erhalten wurden.

a) Einbau von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ . Mischkristalle von Akmit und Diopsid.

Die Zusammensetzung der Schmelzen betrug:

|    | % Akmit | % Diopsid | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | MgO  | $\text{CaCO}_3$ |
|----|---------|-----------|-------------------------------------------|-------------------------|----------------|------|-----------------|
| a) | 90      | 10        | 64,35                                     | 25,50                   | 5,55           | 1,86 | 4,62            |
| b) | 80      | 20        | 57,20                                     | 22,80                   | 11,10          | 3,72 | 9,23            |

Die Schmelzen mußten auf über 1100° erhitzt werden, damit größere Kristalle erhalten wurden. Eine Erhöhung des Schmelzpunktes der Mischkristalle ist verständlich, da der Schmelzpunkt in erster Näherung zwischen den Schmelzpunkten von Akmit (990°) und Diopsid (1391°) liegt.

Die Mischkristalle sind braun und zeigen im Mikroskop deutlichen Pleochroismus mit folgenden Farben:

*X* grüngelb, *Y* gelbbraun, *Z* braun.

Aus dem starken Zonarbau — die Auslöschungsschiefe nimmt vom Zentrum zum Rand hin ab entsprechend einem abnehmenden Diopsid-Gehalt [s. TRÖGER (3) S. 64] — kann auf eine weitgehende Mischbarkeit von Akmit und Diopsid geschlossen werden.

Im Dünnschliff 831 aus Schmelze 56 (Zusammensetzung b) wurden auf dem Drehtisch folgende optischen Daten bestimmt:

$$2V_X = 75,5 \pm 1^\circ \quad c \wedge X = 13,7 \pm 0,6^\circ.$$

Diese Werte gelten für das Kristallinnere.

Die Spektralanalyse von Probe 92 (Zusammensetzung b) ergab:

9,1% CaO; 4,2% MgO; hieraus 22,5% Diopsid.

Der CaO-Gehalt ist gegenüber MgO zu hoch, liegt jedoch noch innerhalb der angegebenen Analysengenauigkeit.

Nach der Farbe sind diese Mischkristalle als Übergangsglieder von Akmit zum Ägirin hin aufzufassen, die jedoch dem Akmit näherstehen.

b) Einbau von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$ . Mischkristalle von Akmit und Hedenbergit.

Das 2wertige Eisen wurde teils als natürlicher Magnetit (mit 0,8%  $\text{SiO}_2$ ), teils als Eisen-(II)-oxalat-Dihydrat (CARTER und IRRARIM) zugesetzt. Unterschiede in den Produkten konnten nicht festgestellt werden.

Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

|    | % Akmit | % Hedenbergit | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_4$ | $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ | $(\text{FeO})$ | $\text{CaCO}_3$ | $\text{SiO}_2$ |
|----|---------|---------------|-------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------|-----------------|----------------|
| a) | 95      | 5             | 67,93                                     | 23,86                   | 4,67                    | (27,08)                   | (1,45)         | 2,02            | 2,42           |
| b) | 90      | 10            | 64,00                                     | 19,55                   | 9,34                    | (26,00)                   | (2,90)         | 4,04            | 4,84           |
| c) | 80      | 20            | 57,20                                     | 9,92                    | 18,67                   | (22,80)                   | (5,79)         | 8,07            | 9,69           |
| d) | 70      | 30            | 50,05                                     | 0,64                    | 28,00                   | (19,95)                   | (8,69)         | 12,11           | 14,53          |

|    | % Akmit | % Hedenbergit | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaCO}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $(\text{FeO})$ |
|----|---------|---------------|-------------------------------------------|-------------------------|-----------------|----------------|----------------------------------------------------|----------------|
| e) | 95      | 5             | 67,93                                     | 27,08                   | 2,02            | 2,42           | 3,63                                               | (1,45)         |
| f) | 90      | 10            | 64,00                                     | 26,00                   | 4,03            | 4,84           | 7,25                                               | (2,90)         |
| g) | 80      | 20            | 57,20                                     | 22,80                   | 8,07            | 9,69           | 14,50                                              | (5,79)         |
| h) | 70      | 30            | 50,05                                     | 19,95                   | 12,11           | 14,53          | 21,75                                              | (8,69)         |

Die in Klammern stehenden Zahlen entsprechen dem theoretischen Gehalt der Schmelze an dem betreffenden Oxyd, während die anderen Zahlen tatsächlich zugesetzte Stoffe und Mengen bedeuten. Die Schmelzen wurden auf Temperaturen zwischen 1000 und 1090° erhitzt und dann kristallisiert.

Die Kristalle waren dunkelgrün: im Mikroskop zeigten sie starken Pleochroismus mit folgenden Farben:

X intensiv grün, Y hellgrün bis gelbgrün, Z gelb bis braun.

Die Intensität der grünen Farbe nimmt mit steigendem Hedenbergitgehalt zu. Es handelt sich hier also um typischen Ägirin.

Bei den Spektralanalysen konnte hier nur Ca bestimmt werden, da Eisen auch als Hauptkomponente vorliegt. Im einzelnen ergaben sich folgende Werte:

| Versuch | Zusammensetzung | CaO in Gew.-% | ber. Hedenbergit in Gew.-% |
|---------|-----------------|---------------|----------------------------|
| 16      | a)              | 1,4           | 6,2                        |
| 88      | b)              | 1,8           | 8,0                        |
| 87      | c)              | 2,3           | 10,2                       |
| 86      | d)              | 2,8           | 12,4                       |

Die Analysen zeigen, daß der Hedenbergitgehalt der Mischkristalle nicht proportional dem Gehalt in der Schmelze ansteigt. Da der Existenzbereich des Hedenbergit nach BOWEN, SCHAIRER und POSNJAK bis 950° geht, ist der hohe Akmitgehalt der Mischkristalle gegenüber der Schmelze nicht durch den Kristallisationsverlauf in einem quasibinären System mit Mischkristallbildung zu erklären.

Eine Erklärungsmöglichkeit ergibt sich auf Grund einer Beobachtung an Präparat 86, Zusammensetzung d: neben den Ägirinkristallen lag hier eine 2. Kristallphase vor, die optischen Eigenschaften wurden wie folgt bestimmt:  $n_x \approx 1,62$ ,  $n_z \approx 1,635$ , 2achs. negativ,  $2V$  etwa 70°,  $\Delta \approx 0,01$ . Nach den optischen Eigenschaften handelt es sich um Wollastonitkristalle.

Hieraus kann folgender Schluß gezogen werden: Die Akmitkristalle nehmen nur eine beschränkte Menge  $\text{CaFe}^{11}\text{Si}_2\text{O}_6$  auf, es besteht also nur beschränkte Mischbarkeit. Die Schmelze reichert sich also an  $\text{Ca}^{2+}$  an. Da hier Calcium bereits in größerer Konzentration vorgegeben wurde, bildet es mit der ebenfalls im Überschuß vorhandenen Kieselsäure Wollastonit.

Einen endgültigen Beweis für eine solche Hypothese müßten erst Versuche erbringen, die speziell zur Klärung dieses Problems angesetzt werden.

Eine solche beschränkte Mischbarkeit steht nicht unbedingt im Widerspruch zu den Ergebnissen von WASHINGTON und MERWIN, die aus den Analysen natür-

licher Minerale auf eine vollständige Mischbarkeit schließen, da die Anwesenheit weiterer Komponenten die Mischbarkeit stark beeinflussen kann.

c) *Einbau von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ .* Mischkristalle von Akmit mit Johannsenit.

Als Ausgangsmaterial stand uns leider nur ein im Institut für Anorganische Chemie, Erlangen, hergestelltes Präparat von  $\text{MnO}$  zur Verfügung, welches 4,0%  $\text{SiO}_2$  enthielt. Im Röntgendiagramm traten dementsprechend schwach die Linien von Tephroit  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  auf. Die Kieselsäure wurde bei der Einwaage berücksichtigt. Auf die Ergebnisse unserer Untersuchung sollte diese Verunreinigung der Ausgangssubstanz keinen Einfluß haben.

Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

|    | % Akmit | % Johannsenit | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaCO}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{MnO}$ |
|----|---------|---------------|--------------------------------------------|-------------------------|-----------------|----------------|--------------|
| a) | 90      | 10            | 64,35                                      | 25,65                   | 4,05            | 4,86           | 2,87         |
| b) | 80      | 20            | 57,20                                      | 22,80                   | 8,10            | 9,72           | 5,74         |

Die Schmelzen wurden auf  $1020\text{--}1040^\circ$  erhitzt und dann kristallisiert. Dabei entstanden braune Kristalle, die im Mikroskop gelbbraun oder bei höherem Gehalt an Johannsenit intensiv braun waren; der Pleochroismus war schwach oder fehlte ganz. Demnach liegt hier in Übereinstimmung mit der Auffassung von GROUT Akmit vor.

Im Schliff 849 aus Versuch 81 (Zusammensetzung b) wurden auf dem Drehtisch folgende optischen Konstanten gemessen:

$$2 V_x = 69,9 \pm 0,2^\circ; \quad c \wedge X = 4,0 \pm 0,6^\circ.$$

Die Spektralanalyse der Probe 108 (Zusammensetzung a) ergab:

2,7%  $\text{CaO}$  3,5%  $\text{MnO}$ ; hieraus: 11,9% Johannsenit.

Verhältnis  $\text{CaO}:\text{MnO}$  gefunden 1:1,30, theoretisch 1:1,26.

d) *Einbau von  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ .* Mischkristalle von Akmit, Hedenbergit und Johannsenit.

Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

|    | % Akmit | % Hedenbergit | % Johannsenit | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaCO}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{MnO}$ | $\text{Fe-ox}$ |
|----|---------|---------------|---------------|--------------------------------------------|-------------------------|-----------------|----------------|--------------|----------------|
| a) | 80      | 5             | 15            | 57,20                                      | 22,80                   | 8,10            | 9,71           | 4,31         | 3,63           |
| b) | 80      | 10            | 10            | 57,20                                      | 22,80                   | 8,09            | 9,70           | 2,87         | 7,25           |
| c) | 80      | 15            | 5             | 57,20                                      | 22,80                   | 8,08            | 9,69           | 1,44         | 10,88          |

Die Proben wurden auf Temperaturen zwischen  $1040$  und  $1060^\circ$  erhitzt und dann kristallisiert.

Mit zunehmendem Hedenbergitgehalt nimmt die Intensität der grünen Farbe in Richtung  $X$  zu, während die durch Mangan verursachte braune Farbe in gelb übergeht. Gleichzeitig nimmt der Pleochroismus der Kristalle zu. Dabei ist der Einfluß des 2wertigen Eisens stärker als der des Mangans. Die Mischkristalle mit gleichem Anteil an Hedenbergit und Johannsenit sind bereits den Ägirinen zuzuordnen.

Die Spektralanalyse der Probe 103 (Zusammensetzung b) ergab:

5,3%  $\text{CaO}$ ; 3,7%  $\text{MnO}$ .

Rechnet man eine entsprechende Menge  $\text{CaO}$  für die Bildung von Johannsenit von der vorhandenen Menge ab und nimmt den Rest für die Bildung von Hedenbergit, so erhält man folgende Gehalte:

13,5% Johannsenit; 10,1% Hedenbergit.

Ein Vergleich mit der in 4b angeführten Analyse von Versuch 88 zeigt eine Zunahme des Hedenbergitgehaltes im Mischkristall gegenüber einer Schmelze mit gleichem Hedenbergitgehalt, jedoch ohne Mangan. Dies ist eine Stütze für die oben vertretene Ansicht, daß die Löslichkeit einer Komponente im Mischkristall durch weitere Glieder beeinflußt wird.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurden Mischkristalle zwischen bekannten natürlichen Pyroxenen hergestellt und hierbei wichtige Gesichtspunkte für die Charakterisierung von Akmit und Ägirin gewonnen.

Bei den weiteren Versuchen handelt es sich um Mischkristallbildung mit Komponenten, die nicht als Minerale der Pyroxengruppe auftreten oder überhaupt in reinem Zustand unbekannt sind.

e) *Einbau von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$ .* Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

| % Akmit | % $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaCO}_3$ | $\text{SiO}_2$ | CoO  |
|---------|-------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------|-----------------|----------------|------|
| 90      | 10                            | 64,35                                      | 25,65                   | 3,98            | 4,78           | 2,98 |

Das im Handel erhältliche  $\text{Co}_3\text{O}_4$  wurde durch Glühen bei  $1200^\circ$  in CoO übergeführt.

Die Schmelzen wurden auf  $1050^\circ$  erhitzt und dann kristallisiert; hierbei entstanden gelbe oder hellbraune Kristalle ohne Pleochroismus.

f) *Einbau von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$ .* Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

| % Akmit | % $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaCO}_3$ | $\text{SiO}_2$ | NiO  |
|---------|-------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------|-----------------|----------------|------|
| 90      | 10                            | 64,35                                      | 25,65                   | 3,99            | 4,79           | 2,98 |

Die Schmelzen wurden auf  $1020^\circ$  erhitzt und dann kristallisiert; hierbei konnten nur sehr kleine Kristalle erhalten werden.

Im Mikroskop zeigten die Kristalle schwachen Pleochroismus mit folgenden Farben:

$X'$  gelbgrün,  $Z'$  gelb bis braun.

g) *Einbau von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ .* Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

| % Akmit | % $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$ | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaCO}_3$ | $\text{SiO}_2$ | ZnO  |
|---------|-------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------|-----------------|----------------|------|
| 90      | 10                            | 64,35                                      | 25,65                   | 3,88            | 4,66           | 3,16 |

Die Kristallisation der Schmelze wurde hier nur durch Abkühlen und Wiederaufheizen erreicht (s. Abschnitt 3). Die braunen Kristalle zeigten im Mikroskop schwachen Pleochroismus mit folgenden Farben:

$X$  grüngelb,  $Y$  braungelb,  $Z$  braun.

Die Farben sind ähnlich wie bei Mischkristallen zwischen Akmit und Diopsid, jedoch sind sie weniger intensiv, auch der Pleochroismus ist etwas schwächer.

In Schliff 851 aus Versuch 84 wurden folgende optischen Daten bestimmt:

$$2 V_x = 60,6 \pm 0,5^\circ; \quad c \wedge X = 2,8 \pm 0,5^\circ.$$

5. Ersatz des  $Fe^{3+}$  im Akmit durch  $Ti^{4+}$  und ein Zwertiges Metallion

a) Einbau von  $Ti^{4+}$  und  $Mg^{2+}$ . Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

| % Akmit | % $Na_2MgTiSi_4O_{12}$ | $Na_2O \cdot 4 SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | MgO  |
|---------|------------------------|-----------------------|-----------|---------|------|
| 90      | 10                     | 71,50                 | 25,65     | 1,89    | 0,96 |

Da die Schmelzen trotz Anwendung verschiedener Methoden nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten, wurden die Versuche abgebrochen.

b) Einbau von  $Ti^{4+}$  und  $Mn^{2+}$ . Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

| % Akmit | % $Na_2MnTiSi_4O_{12}$ | $Na_2O \cdot 4 SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | MnO  |
|---------|------------------------|-----------------------|-----------|---------|------|
| 90      | 10                     | 71,50                 | 25,65     | 1,51    | 1,34 |

Kristallisation konnte beim Unterkühlen und Wiedererhitzen der Schmelzen erreicht werden.

Die Kristalle waren im Mikroskop braungelb und zeigten keinen Pleochroismus.

c) Einbau von  $Ti^{4+}$  und  $Fe^{2+}$ . Mischkristalle zwischen Akmit und Neptunit. Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

|    | % Akmit | % Neptunit | $Na_2O \cdot 4 SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $Fe_2O_4$               | $(Fe_2O_3)$ | $(FeO)$ | $TiO_2$ |
|----|---------|------------|-----------------------|-----------|-------------------------|-------------|---------|---------|
| a) | 90      | 10         | 71,50                 | 22,81     | 4,12                    | (25,65)     | (1,28)  | 1,42    |
|    | % Akmit | % Neptunit | $Na_2O \cdot 4 SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $FeC_2O_4 \cdot 2 H_2O$ | $(FeO)$     |         | $TiO_2$ |
| b) | 90      | 10         | 71,50                 | 25,65     | 3,38                    | (1,35)      |         | 1,50    |

Auch hier konnte Kristallisation nur durch Unterkühlen und Wiedererhitzen erreicht werden.

Die Kristalle waren makroskopisch grün. Im Mikroskop zeigten sie deutlichen Pleochroismus mit folgenden Farben:

X grün, Y gelbgrün, Z gelb.

Die Spektralanalyse der Probe 94 (Zusammensetzung b) ergab:

1,7%  $TiO_2$ ; hieraus: 9,5%  $Na_2Fe^{II}TiSi_4O_{12}$ .

d) Einbau von  $Ti^{4+}$  und  $Zn^{2+}$ . Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

| % Akmit | % $Na_2ZnTiSi_4O_{12}$ | $Na_2O \cdot 4 SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | ZnO  | $TiO_2$ |
|---------|------------------------|-----------------------|-----------|------|---------|
| 90      | 10                     | 71,50                 | 25,65     | 1,44 | 1,41    |

Kristallisation konnte durch Unterkühlen und Wiedererhitzen erreicht werden.

Die makroskopisch grüngelben Kristalle waren so klein, daß im Mikroskop optische Eigenschaften nicht zu erkennen waren.

6. Ersatz des  $Fe^{3+}$  im Akmit durch  $Zr^{4+}$  und  $Fe^{2+}$ 

Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

|    | % Akmit | % $Na_2FeZrSi_4O_{12}$ | $Na_2O \cdot 4 SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $Fe_2O_4$               | $(Fe_2O_3)$ | $(FeO)$ | $TiO_2$ |
|----|---------|------------------------|-----------------------|-----------|-------------------------|-------------|---------|---------|
| a) | 90      | 10                     | 71,50                 | 23,32     | 3,38                    | (25,65)     | (1,05)  | 1,80    |
|    | % Akmit | % $Na_2FeZrSi_4O_{12}$ | $Na_2O \cdot 4 SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $FeC_2O_4 \cdot 2 H_2O$ | $(FeO)$     |         | $TiO_2$ |
| b) | 90      | 10                     | 71,50                 | 25,65     | 2,63                    | (1,05)      |         | 1,80    |

9\*

Kristallisation konnte durch Unterkühlen und Wiedererhitzen erreicht werden.

Die makroskopisch grünen Kristalle waren im Mikroskop gelbgrün und zeigten nur schwachen Pleochroismus.

Die Spektralanalyse der Probe 28 (Zusammensetzung a) ergab:

1,4%  $\text{ZrO}_2$ ; hieraus: 5,6%  $\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ .

#### 7. Einbau von $\text{Cd}^{2+}$ und einem weiteren Wertigen Kation in den Akmit

Cadmium kommt als Bestandteil natürlicher Pyroxene nicht vor. Es wurde in die Untersuchungen mit einbezogen, da sein Ionenradius (1,03 Å, s. STRUNZ, S. 23) dem des  $\text{Ca}^{2+}$  (1,06 Å) sehr ähnlich ist.

Bei den ersten Versuchen im Vakuum bildete sich beim Ausheizen der Proben an den kalten Stellen der Hochvakuumapparatur ein schwarzer metallischer Niederschlag, der auf Zersetzung des  $\text{CdO}$  zurückzuführen sein dürfte. Es wurde deshalb bei den weiteren Versuchen mit Cd auf das Ausheizen verzichtet und sofort nach dem Auspumpen die Ampulle abgeschmolzen.

a) Einbau von  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ . Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

| % Akmit | % $\text{CdMgSi}_2\text{O}_6$ | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CdO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{SiO}_2$ |
|---------|-------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------|
| 90      | 10                            | 64,35                                      | 25,65                   | 4,45         | 1,40         | 4,16           |

Bei dieser Versuchsreihe wurden alle Versuche bei Atmosphärendruck durchgeführt. Kristallisation konnte durch Unterkühlen und Wiedererhitzen erreicht werden; dabei entstanden Kristalle als Einschlüsse in einer Glasphase.

Die Kristalle waren grüngelb, zeigten im Mikroskop nur schwache Farbe und sehr schwachen Pleochroismus.

Die Spektralanalyse der Probe 99 ergab:

2,2%  $\text{CdO}$ ; 1,0%  $\text{MgO}$ . Aus  $\text{CdO}$  ergibt sich: 5,0%  $\text{CdMgSi}_2\text{O}_6$ .

Verhältnis  $\text{CdO} : \text{MgO}$  gefunden 2,2:1, theoretisch 3,2:1.

b) Einbau von  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ . Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

| % Akmit | % $\text{CdMnSi}_2\text{O}_6$ | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{MnO}$ | $\text{CdO}$ | $\text{SiO}_2$ |
|---------|-------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------|
| 90      | 10                            | 64,35                                      | 25,65                   | 2,22         | 4,02         | 3,76           |

Kristallisation konnte ohne Schwierigkeit erreicht werden. Die Kristalle waren braun und zeigten höchstens einen sehr schwachen Pleochroismus.

Die Spektralanalyse der Probe 133 ergab:

3,5%  $\text{CdO}$ ; 2,2%  $\text{MnO}$ ; aus  $\text{CdO}$  ergibt sich: 8,7%  $\text{CdMnSi}_2\text{O}_6$ .

Verhältnis  $\text{CdO} : \text{MnO}$  gefunden 1,6:1, theoretisch 1,8:1.

c) Einbau von  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$ . Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

|    | % $\text{CdFeSi}_2\text{O}_6$ | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_4$ | $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ | $(\text{FeO})$ | $\text{CdO}$ | $\text{SiO}_2$ |
|----|-------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------|--------------|----------------|
| a) | 10                            | 64,35                                      | 20,66                   | 7,23                    | (25,65)                   | (2,24)         | 4,01         | 3,75           |
| b) | 20                            | 57,20                                      | 12,83                   | 14,46                   | (22,80)                   | (4,49)         | 8,02         | 7,50           |

Die Schmelzen der Zusammensetzung a) kristallisierten nach dem Erhitzen auf 1000–1020° ohne große Schwierigkeiten; dagegen erstarrten die Schmelzen

der Zusammensetzung b) stets glasig, weshalb diese Versuche nicht weiter verfolgt wurden.

Die gelbgrünen Kristalle zeigten im Mikroskop schwachen Pleochroismus mit folgenden Farben:

*X* gelbgrün, *Y* grüngelb, *Z* braungelb.

Die Spektralanalyse der Probe 114 (Zusammensetzung a) ergab:

CdO 0,8%; hieraus ergibt sich: 2,0%  $\text{CdFeSi}_2\text{O}_6$ .

d) *Einbau von  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$* . Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

| % Akmit | % $\text{CdCoSi}_2\text{O}_6$ | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | CoO  | CdO  |
|---------|-------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------|----------------|------|------|
| 90      | 10                            | 64,35                                     | 25,65                   | 3,71           | 2,32 | 3,97 |

Bei dieser Versuchsreihe wurden alle Versuche bei Atmosphärendruck durchgeführt. Nach dem Erhitzen auf  $1000^\circ$  wurde kristallisiert, wobei eine glasige Schmelze mit zahlreichen Einschlüssen von kleinen Kristallen entstand.

Im Mikroskop zeigten die Kristalle schwachen Pleochroismus mit folgenden Farben:

*X'* olivgrün bis grüngelb, *Z'* gelb bis gelbbraun.

e) *Einbau von  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$* . Die Schmelzen hatten folgende Zusammensetzung:

| % Akmit | % $\text{CdZnSi}_2\text{O}_6$ | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | ZnO  | CdO  | $\text{SiO}_2$ |
|---------|-------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------|------|------|----------------|
| 90      | 10                            | 64,35                                     | 25,65                   | 2,47 | 3,89 | 3,64           |

Auch hier wurde stets auf Vakuum verzichtet. Beim Abkühlen der auf  $1000^\circ$  erhitzten Schmelze erstarrte diese glasig mit zahlreichen Einschlüssen von kleinen Kristallen.

Die Kristalle waren grüngelb und zeigten keinen Pleochroismus.

Die Spektralanalyse der Probe 137 ergab:

2,6% CdO; 1,7% ZnO; hieraus: 6,7%  $\text{CdZnSi}_2\text{O}_6$ .

Verhältnis CdO:ZnO gefunden 1,53:1, theoretisch 1,58:1.

### 8. Ergebnisse aus den Schmelzversuchen

Wenn man für die Unterscheidung von Akmit und Ägirin die Farbe zugrunde legt, wie dies allgemein üblich ist (STRUNZ), so können die Kristalle der verschiedenen Schmelzversuche folgendermaßen zugeordnet werden:

Das reine Endglied  $\text{NaFe}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_6$  ist braun und ist deshalb als Akmit zu bezeichnen.

Beim Einbau von 2wertigem Mangan bleibt die braune Farbe erhalten oder wird sogar verstärkt, weshalb die Glieder mit Mangan als Hauptkomponente der Fremdbestandteile in Übereinstimmung mit der Auffassung von GROUT ebenfalls als Akmit bezeichnet werden müssen. Dabei ist es gleichgültig, wodurch der Ladungsausgleich beim Ersatz des 3wertigen Eisens durch das 2wertige Mangan erreicht wird.

Auch die Mischglieder, in denen  $\text{Fe}^{3+}$  durch  $\text{Co}^{2+}$  ersetzt ist, gehören zur Varietät Akmit, da sie braun sind, doch spielen sie keine Rolle für die Einteilung der natürlichen Alkalipyroxene.

Für die Varietät Ägirin ist die gleichzeitige Anwesenheit von 3- und 2wertigem Eisen charakteristisch, da hierdurch eine intensiv grüne Farbe in Richtung *X* und *Y* hervorgerufen wird. Gleichzeitig zeigen diese Mischkristalle alle im allgemeinen den für Ägirin typischen starken Pleochroismus. Die Art des Ladungsausgleiches beeinflußt nur die Stärke des Pleochroismus, nicht jedoch das Auftreten der grünen Farbe.

Die Mischkristalle, in denen  $\text{Fe}^{3+}$  durch  $\text{Mg}^{2+}$  oder  $\text{Zn}^{2+}$  ersetzt ist, sind als Übergangsglieder zwischen Akmit und Ägirin zu betrachten, doch stehen sie durchwegs dem Akmit viel näher als dem Ägirin.

Übergangsglieder zwischen Akmit und Ägirin bilden auch die Mischkristalle, in denen  $\text{Fe}^{3+}$  sowohl durch  $\text{Fe}^{2+}$  als auch durch  $\text{Mn}^{2+}$  ersetzt ist, doch überwiegt hier der Einfluß des 2wertigen Eisens gegenüber dem des Mangans.

## V. Absorptionsmessungen

Zur näheren Charakterisierung der bei den Schmelzversuchen erhaltenen Kristalle wurde in einer Reihe von Dünnschliffen das Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich aufgenommen. Diese Absorptionsspektren wurden verglichen mit denen von Akmit- bzw. Ägirinkristallen aus natürlichen Vorkommen.

Die Absorption wurde nach der Formel

$$J = J_0 \cdot e^{-K \cdot d} \quad \text{oder} \quad K = 1/d \ln J_0/J$$

berechnet [s. POHL, S. 131].

Für die Messung von  $J_0$  wurde das Einbettungsmittel als Objekt unter sonst unveränderten Bedingungen verwendet.

Für  $d$  wurde die Dünnschliffdicke von 0,02 mm eingesetzt.

Zur Charakterisierung des Pleochroismus war es notwendig, die Absorption in verschiedenen kristallographischen Richtungen getrennt zu messen. Für eine genaue Vermessung wäre hierzu die Anfertigung von orientierten Dünnschliffen erforderlich gewesen, wobei wegen der im monoklinen System vorhandenen Dispersion noch für verschiedene Farben gesonderte Dünnschliffe notwendig gewesen wären. Da die bei den Synthesen entstandenen Kristalle hierfür zu klein waren, wurde von vornherein auf eine genaue Vermessung der Absorptionskurven verzichtet; es wurde nur der Kurvencharakter der Absorption bestimmt, wobei durch Verwendung des Drehtisches die verschiedenen Richtungen eingestellt werden konnten; mit Hilfe dieser Kurven konnte eine Bestätigung der im vorhergehenden Abschnitt festgelegten Abgrenzung von Akmit und Ägirin erreicht werden.

### 1. Meßapparatur

Die Meßapparatur wurde im wesentlichen nur aus vorhandenen Geräten und Teilen aufgebaut.

Da die für die Messungen geeigneten Kristallbereiche nur einen Durchmesser von etwa 0,05–0,1 mm hatten, wurden die Messungen im Mikroskop durchgeführt. Verwendet wurde ein Standard-Mikroskop der Fa. Zeiss-Winkel. Als Monochromator diente ein Interferenzverlauffilter der Fa. Schott mit einem Bereich von 370–730  $m\mu$  und einer Halbwertsbreite von etwa 10  $m\mu$ . Zur Messung der Lichtintensitäten diente die leicht abgeänderte Belichtungsmeßeinrichtung

zur Aufsetzkamera der Fa. Zeiss-Winkel. Das ausgesuchte Korn wurde durch eine Irisblende ausgeblendet. Zur Ermittlung der Wellenlänge diente das Pupillenspektroskop der Fa. Zeiss-Winkel.

Die Aufnahme der Absorptionskurven erfolgte in den Richtungen  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  im Kristall. Die betreffende Richtung wurde auf dem Drehtisch eingestellt; die Dicke wurde entsprechend der Schliffkippung korrigiert.

In den Abbildungen sind die Kurven für diese 3 Richtungen nebeneinander dargestellt.

## 2. Fehlerbetrachtungen

Wegen der sehr guten Spaltbarkeit der Pyroxene waren Spaltflächen im Kristallinneren des Bereiches, an dem die Absorption gemessen wurde, nicht immer auszuschließen; es wurde jedoch angenommen, daß die Streuung an diesen Spaltflächen von der Wellenlänge unabhängig sei, so daß hierdurch nur eine Parallelverschiebung der Kurve in Richtung höherer Absorption bewirkt wurde.

Ein grundsätzlicher Fehler trat bei allen Messungen auf wegen des Unterschiedes in der Brechzahl von Kristall und Einbettungsmittel, da beim Übergang des Lichtes von den Halbkugelsegmenten des Drehtisches in das Präparat ebenfalls Streuung auftritt, welche von der Differenz der Brechzahlen abhängt (POHL, S. 132). Da der Brechungsexponent für Akmit in der Größenordnung von 1,8 liegt, für das Einbettungsmittel (Kunstharz) jedoch etwa bei 1,6, so tritt hier ein prinzipieller Fehler von etwa 3% auf.

In die Intensitätsverminderung an dieser Fläche geht außerdem wieder die Neigung des Schliffes ein, weshalb versucht wurde, nur Kristallschnitte zu verwenden, bei denen zur Einstellung der gewünschten Richtung der Schliff höchstens um  $10^\circ$  geneigt werden mußte.

Im Verlauf der Messungen zeigte sich, daß an die verwendete Apparatur auch bei Vernachlässigung der bisher besprochenen Fehler nur beschränkte Anforderungen bezüglich Genauigkeit der Messungen gestellt werden konnten.

Doch glaubten wir es verantworten zu können, die Messungen trotz dieser und der weiter unten beschriebenen Fehlermöglichkeiten zu bringen, weil leider andere, genauere Meßmethoden vor allen Dingen wegen der Kleinheit der Kristalle nicht zu verwenden waren, andererseits unsere Messungen trotz aller Vorbehalte für die Aufklärung der Natur dieser Mischkristallreihen von großer Wichtigkeit waren.

Zur Messung der Absorption in dem angegebenen Bereich mußten zwei verschiedene Photozellen verwendet werden, eine blauempfindliche Zelle im Bereich von  $370\text{--}620\text{ m}\mu$  mit dem Empfindlichkeitsmaximum bei etwa  $500\text{ m}\mu$  und eine rotempfindliche Zelle im Bereich von  $510\text{--}730\text{ m}\mu$  mit dem Empfindlichkeitsmaximum bei etwa  $720\text{ m}\mu$ . Die beiden Teilkurven wurden in dem Übergangsbereich, in dem Messungen mit beiden Zellen vorlagen, zusammengefügt und einander angeglichen.

Die beiden Photozellen wurden mit einem Graukeil überprüft, wobei teilweise außerdem das Instrument zur Messung des Photostromes durch ein empfindliches Galvanometer ersetzt wurde. Hierbei zeigte sich, daß bei der Rotphotozelle im gesamten Anzeigebereich ein relativ zu großer Photostrom erzeugt wurde, wobei dieser Fehler mit abnehmender Intensität zunahm. Die Größe des Fehlers war darüber hinaus wellenlängenabhängig. Die blauempfindliche Zelle zeigte diesen Fehler nur bei sehr kleinen Intensitäten; bei stärkerer Belichtung waren Lichtmenge und Photostrom proportional.

Aus diesem Grunde wurde in dem Übergangsbereich mit der rotempfindlichen Photozelle das Verhältnis  $J_0/J$  kleiner gefunden als mit der blauempfindlichen Photozelle.

In Anbetracht der Tatsache, daß verschiedenartige Fehlerquellen die Messung in nicht ohne weiteres überschaubarer Weise beeinflussen, wurde auf eine Korrektur mit Hilfe von Eichkurven verzichtet. Doch wurden die beschriebenen Verhältnisse bei der Angleichung der beiden Teilkurven nach Möglichkeit berücksichtigt.

Da angenommen werden konnte, daß die genannten Fehler die Messungen stets in der gleichen Richtung beeinflussen, schien es trotzdem sinnvoll, die Messungen durchzuführen, um qualitativ aus dem Kurvencharakter eine nähere Kennzeichnung der synthetischen Produkte zu erhalten und Vergleiche mit natürlichen Pyroxenen anstellen zu können.

Um die Beeinflussung der Messung durch die Ableseungenauigkeit — besonders bei kleinen Intensitäten — und etwaige Schwankungen der chemischen Zusammensetzung der Mischkristalle aus dem gleichen Versuch zu vermindern, wurden in jedem Schliff jeweils mehrere Kristalle gemessen und die Absorptionskurven als Mittel von je 4—6 Werten berechnet. Es zeigte sich, daß für Kristalle aus dem gleichen Schliff der Kurvencharakter stets gleich gefunden wurde, während die absolute Höhe der Kurve etwas schwankte.

Wegen der beschriebenen Ungenauigkeit der Messungen wurde bei der graphischen Darstellung der Absorptionskurven auf die Angabe eines Maßstabes auf der Ordinate verzichtet.

Die Gesamthöhe der Zeichnung entspricht etwa  $240 \text{ mm}^{-1}$ .

### 3. Beschreibung der verwendeten synthetischen Proben

In der Tabelle 1 sind die Schliffe zusammengestellt, an denen Absorptionsmessungen durchgeführt wurden.

Tabelle 1

| Schliff<br>Nr. | Versuch<br>Nr. | Zusammensetzung |                                                |                | Kapitel |
|----------------|----------------|-----------------|------------------------------------------------|----------------|---------|
|                |                | Akmit<br>in %   | zugesetzte<br>Verbindung                       | Anteil<br>in % |         |
| 917            | 148            | 100             |                                                |                | IV 1    |
| 827            | 32             | 90              | $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$                    | 10             | IV 4a   |
| 829            | 53             | 80              | $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$                    | 20             |         |
| 831            | 56             | 80              | $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$                    | 20             |         |
| 847            | 76             | 95              | $\text{CaFe}^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_6$ | 5              | IV 4b   |
| 844            | 72             | 80              | $\text{CaFe}^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_6$ | 20             |         |
| 849            | 81             | 80              | $\text{CaMn}^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_6$ | 20             | IV 4c   |
| 873            | 125            | 80              | $\text{CaFe}^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_6$ | 5              | IV 4d   |
|                |                |                 | $\text{CaMn}^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_6$ | 15             |         |
| 851            | 84             | 90              | $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$                    | 10             | IV 4g   |
| 850            | 82             | 90              | $\text{Na}_2\text{FeTiSi}_4\text{O}_{12}$      | 10             | IV 5c   |
| 846            | 75             | 90              | $\text{CdFe}^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_6$ | 10             | IV 7c   |

Ein Vergleich der Kurven von Schliff 829 und 831 zeigt die Übereinstimmung des Kurvenverlaufes bei verschiedenen Schliffen aus Schmelzen gleicher Zusammensetzung.

In Schliff 917 konnte die Absorption nur in Richtung X und Y gemessen werden. Wegen der blättchenförmigen Ausbildung der Kristalle waren die Bereiche in Richtung Z für die Absorptionsmessung zu klein. Doch zeigt diese Richtung etwa die gleiche Farbe wie Richtung Y.

## 4. Ergebnisse bei synthetischen Proben

Die ermittelten Kurven sind in den Abb. 3—20 zusammengestellt.

Bei allen Kurven tritt ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum bei etwa 450 m $\mu$  auf, welches dem 3wertigen Eisen zuzuordnen ist (V. STEINWEHR).

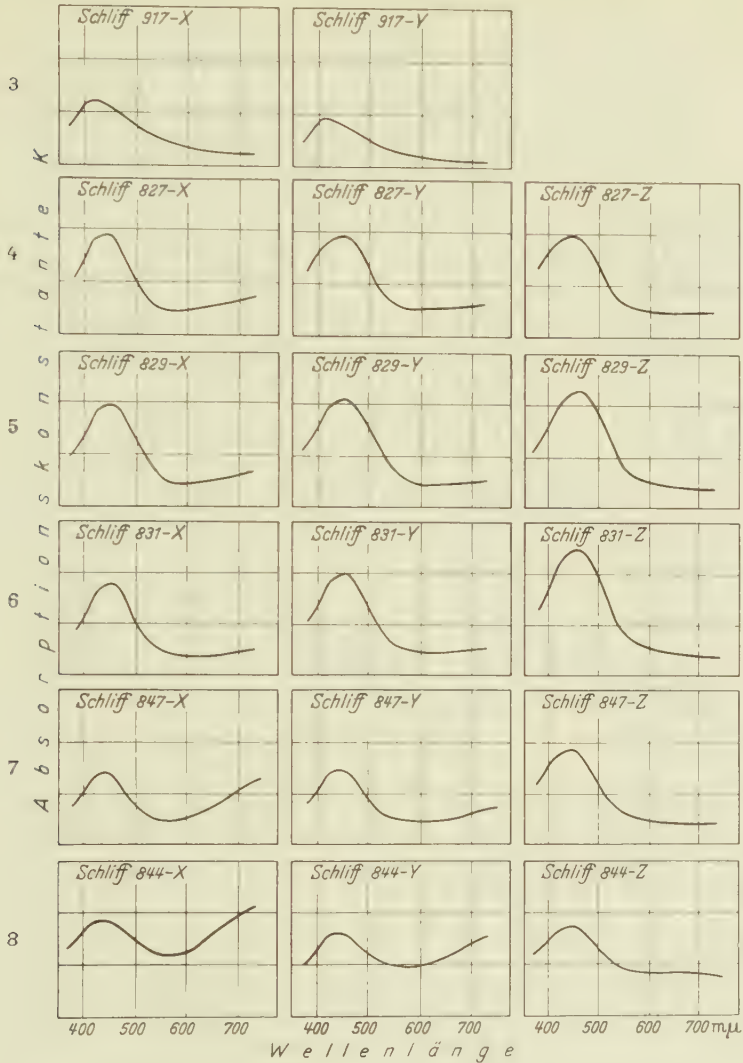


Abb. 3—8. Absorptionskurven. Erläuterungen im Text

Für Akmit ist die starke Verbreiterung dieser Bande nach langen Wellenlängen hin charakteristisch, die sowohl beim reinen Akmit als auch bei den Mischkristallen mit Johannsenit beobachtet werden kann (Schliff 917 und 849).

Bei Anwesenheit von 2wertigem Eisen tritt zusätzlich eine sehr starke Bande im nahen IR-Gebiet auf, von der bei unseren Messungen nur der steile Anstieg im langwelligen Bereich des sichtbaren Gebietes beobachtet werden konnte. Diese

Bande ist besonders in Richtung *X* zu beobachten, während sie in Richtung *Z* fehlt. Die Verhältnisse sind bei Mischkristallen zwischen Akmit und Hedenbergit ähnlich wie bei Mischkristallen zwischen Akmit und Neptunit (Schliffe 847, 844, 850). Letztere zeigen jedoch insgesamt eine etwas schwächere Absorption.

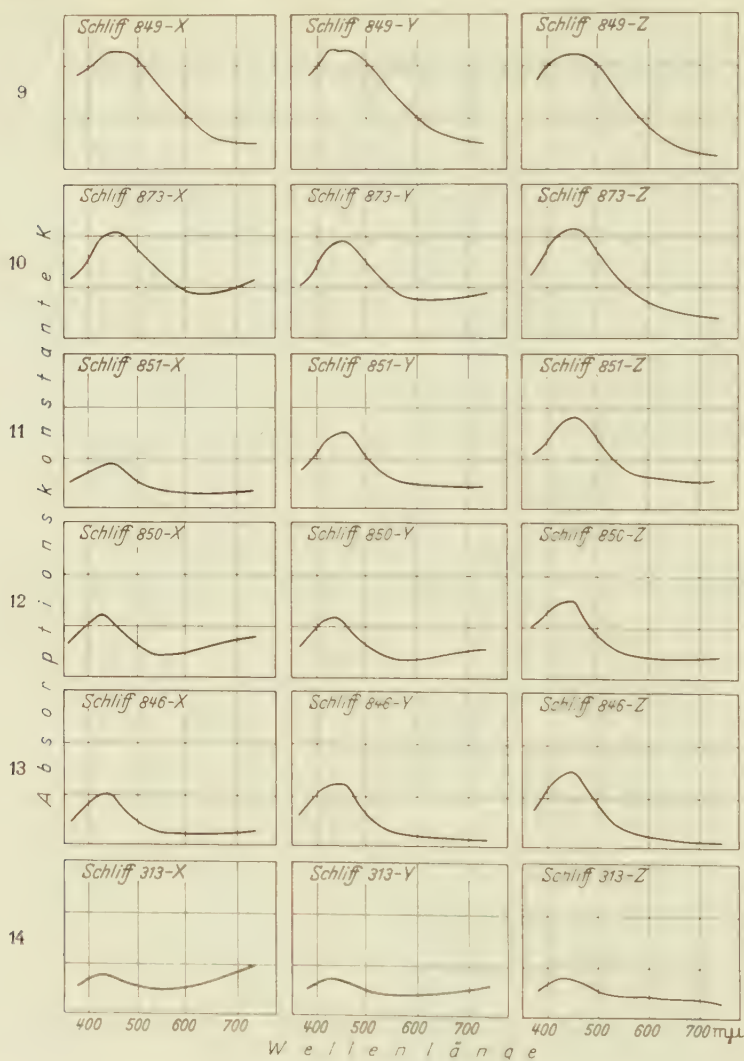


Abb. 9—14. Absorptionskurven. Erläuterungen im Text

Für Ägirin ist also der steile Anstieg der Absorptionskurven am langwelligen Ende des Meßbereiches in Richtung *X* und *Y* charakteristisch.

Bei den Mischkristallen zwischen Akmit, Hedenbergit und Johannsenit kommt in der Absorptionskurve sowohl der Einfluß des  $\text{Fe}^{2+}$  (Anstieg im langwelligen Gebiet) als auch der des  $\text{Mn}^{2+}$  (Verbreiterung der Bande bei  $450\text{ m}\mu$  nach längeren Wellenlängen hin) zum Ausdruck.

Durch die Anwesenheit von 2wertigen Ionen — gleich welcher Art — wird eine starke Betonung der Bande im kurzwelligen Bereich bewirkt. Dies ist gleichbedeutend mit einer Deformation des Eisenions durch die Anwesenheit von anderen Ionen im Gitter.

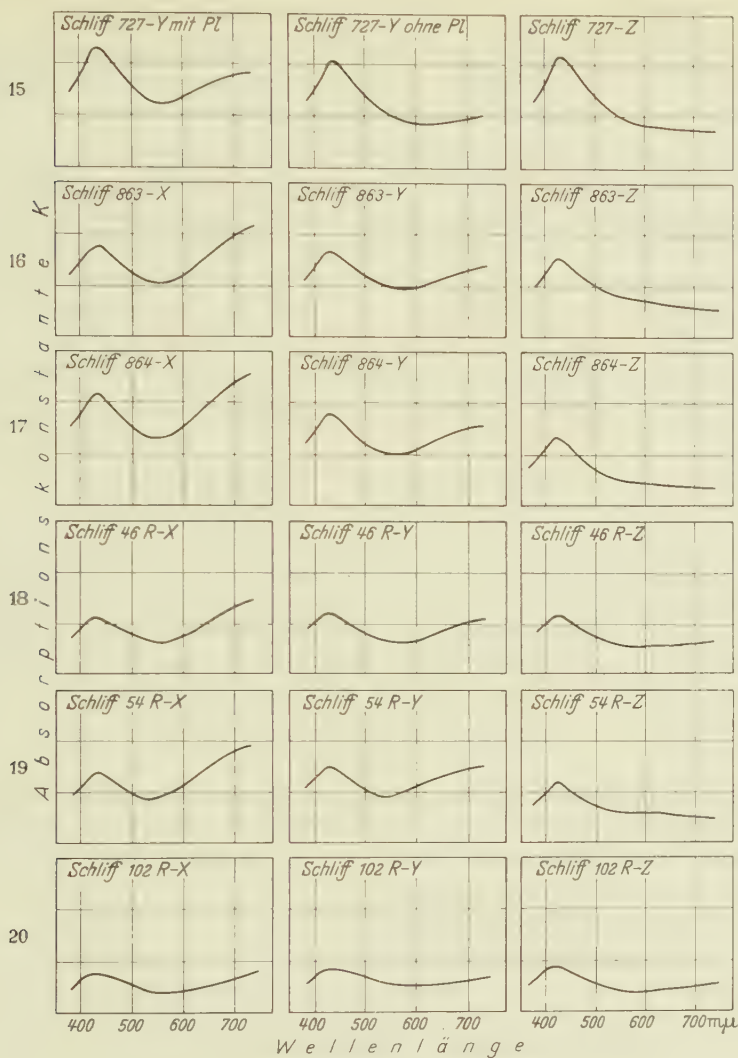


Abb. 15—20. Absorptionskurven. Erläuterungen im Text

Ob der schwache Anstieg im langwelligen Gebiet bei Einbau von Mg (Schliff 827 und 831) oder Zn (Schliff 851) in das Gitter tatsächlich diesen Ionen zukommt oder durch geringe Mengen 2wertiges Eisen hervorgerufen wird, die durch Zersetzung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entstanden sind, muß hier offenbleiben.

Der nur sehr schwache Anstieg in Richtung X bei Mischkristallen mit  $\text{CdFeSi}_2\text{O}_6$  kann vielleicht auf die nur geringe Menge der 2. Komponente zurückgeführt werden, die sich aus der Spektralanalyse ergibt (s. Kapitel IV 7c).

Die hier mitgeteilten Ergebnisse decken sich weitgehend mit den Verhältnissen bei gefärbten Gläsern (WEYL).

### 5. Vergleich mit natürlichen Pyroxenen

Zum Vergleich konnten im wesentlichen nur natürliche Ägirine und Ägirinaugite herangezogen werden, da, wie bereits BRÖGGER angibt, Akmit in der Natur nur selten auftritt. Es zeigte sich auch, daß mit dem Namen „Akmit“ bezeichnete Stücke aus der Sammlung sich im Dünnschliff als Ägirin erwiesen.

Dementsprechend zeigen alle aufgenommenen Kurven den für 2wertiges Eisen charakteristischen Anstieg im langwelligen Gebiet, der als Charakteristikum der Varietät Ägirin betrachtet werden muß. Besonders auffällig ist die Analogie der in Schliff 863 und 864 ermittelten Kurven mit denen von Schliff 844.

Das Absorptionsmaximum im kurzwelligen Bereich ist bei den natürlichen Ägirinen gegenüber den synthetischen Produkten etwas nach kürzeren Wellenlängen verschoben.

Da die Absorptionskurven der natürlichen Ägirine doch untereinander gewisse Unterschiede aufweisen, sollen die untersuchten Schlitte einzeln näher beschrieben werden.

### 6. Beschreibung der Schlitte mit natürlichen Ägirinen

*Schliff 313.* Bei diesem Schliff liegt ein Ägirin-Nephelin-Syenit von Norra-Kerr in Südschweden, östlich Wetternssee, vor. Auf dem Drehtisch wurde gefunden:  $2 V_x = 62^\circ$ ;  $c \wedge X = 2^\circ$ . Die Doppelbrechung ist hoch, es erscheinen Farben bis zum Rot 3. Ordnung. Nach TRÖGER (3), S. 64, handelt es sich um ziemlich reinen Ägirin, der Anteil an  $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$  beträgt etwa 10%.

*Schliff 727.* Es handelt sich hier um einen größeren Einkristall von Akmit aus Eker in Norwegen, von dem ein Dünnschliff senkrecht zur  $c$ -Achse angefertigt wurde.

In dem Schliff liegen neben Stellen mit zahlreichen opaken Einschlüssen Partien mit starkem Pleochroismus von grün nach braun, aber auch solche mit einheitlich gelbbrauner Farbe vor.

Auf dem Drehtisch wurde gefunden:

Pleochroitischer Anteil:  $c \wedge X = 2^\circ$ ;  $2 V_x = 63^\circ$

Nicht pleochroitischer Anteil:  $c \wedge X = 4^\circ$ ;  $2 V_x = 60^\circ$

In beiden Fällen handelt es sich also um relativ reinen Akmit, wobei jedoch der Gehalt an reinem Natriumeisenpyroxen im 2. Fall größer ist.

Die Spektralanalyse ergab folgende Werte:

| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{MnO}$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{ZrO}_2$ |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------|----------------|
| 0,6%                    | 0,3%         | 0,08%        | 1,7%         | 2,2%           | 0,35%          |

In dem Schliff konnte nur die Absorption in Richtung  $Y$  und  $Z$  bestimmt werden; sie wurde jedoch getrennt gemessen für die Bereiche mit und ohne Pleochroismus. Hierbei zeigte sich, daß Unterschiede nur in Richtung  $Y$  ausgeprägt vorhanden waren, während sie in Richtung  $Z$  innerhalb der Fehlergrenzen der Messung lagen.

*Schliff 863.* Bei diesem Schliff handelt es sich um einen Nephelin-Syenit-Pegmatit von Laaven, Langesundfjord in Norwegen, also um ein Originalgestein der Gruppe 440 nach TRÖGER (1).

Auf dem Drehtisch wurden folgende optischen Werte gemessen:

$$c \wedge X = 3^\circ; \quad 2V_x = 61^\circ; \quad \varrho > v$$

Demnach liegt ein ziemlich reiner Ägirin vor; der Anteil an  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$  beträgt etwa 10%.

Der Pleochroismus ist stark mit folgenden Farben:

*X* dunkelgrün, *Y* hellgrün, *Z* grüngelb bis braungelb.

*Schliff 864.* Das Gestein dieses Schliffes ist mit Akmitpegmatit bezeichnet und stammt von Rundemyr bei Eker im Oslogebiet. Da im Schliff neben dem Ägirin noch Quarz und Feldspat gefunden wurden, scheint es sich um das Originalgestein der Gruppe 39 nach TRÖGER (1) zu handeln, welches als Akmit-Granitpegmatit bezeichnet ist.

Da im Schliff nur einige große Kristalle von Ägirin vorliegen, konnte kein geeigneter Schnitt zur Bestimmung von  $2V_x$  gefunden werden, doch zeigt die geringe Auslöschungsschiefe von nur wenigen Graden, daß die Kristalle nur wenig  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$  enthalten.

Der Pleochroismus der Ägirine entspricht dem bei Schliff 863 beschriebenen. Sowohl die visuelle Betrachtung als auch das Absorptionsspektrum zeigen, daß hier Ägirin vorliegt und nicht Akmit.

*Schliff 46 R* (Rosenbuschsammlung). Bei diesem Schliff handelt es sich um Ägirinschiefer von Gjetterö, Südschweden.

Auf dem Drehtisch wurde gefunden:  $c \wedge X = 24^\circ$ ;  $2V_x = 95^\circ$ .

Nach den Tabellen von TRÖGER (3), S. 64, enthält der Mischkristall demnach etwa 72%  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ .

Die Kristalle zeigen deutlichen Pleochroismus mit folgenden Farben:

*X* grün, *Y* gelbgrün, *Z* gelb.

*Schliff 54 R* (Rosenbuschsammlung). Es handelt sich um Eläolithsyenit von Umtok, Kola. Auf dem Drehtisch wurde gemessen:  $c \wedge X = 2^\circ$ ;  $2V_x = 69^\circ$ .

Nach TRÖGER (3), S. 64, entspricht dies einem Mischkristall mit etwa 20—25%  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ .

Die Dispersion ist geneigt, eine Achse zeigt  $\varrho \gg v$ , die andere  $\varrho > v$ . Die Kristalle zeigen starken Pleochroismus mit folgenden Farben:

*X* grün bis blaugrün, *Y* gelbgrün, *Z* gelb.

*Schliff 102 R* (Rosenbuschsammlung). Bei diesem Dünnschliff liegt ein Ijolith von Ijwara vor. Es handelt sich offensichtlich um das Originalgestein der Gruppe 607 nach TRÖGER (1).

Die Bestimmung der optischen Konstanten auf dem Drehtisch ergibt für die Pyroxenkristalle:  $2V_x = 101^\circ$ ;  $c \wedge X = 35^\circ$ . Die Kristalle sind 2achsige positiv; demnach handelt es sich hier um Ägirinaugit.

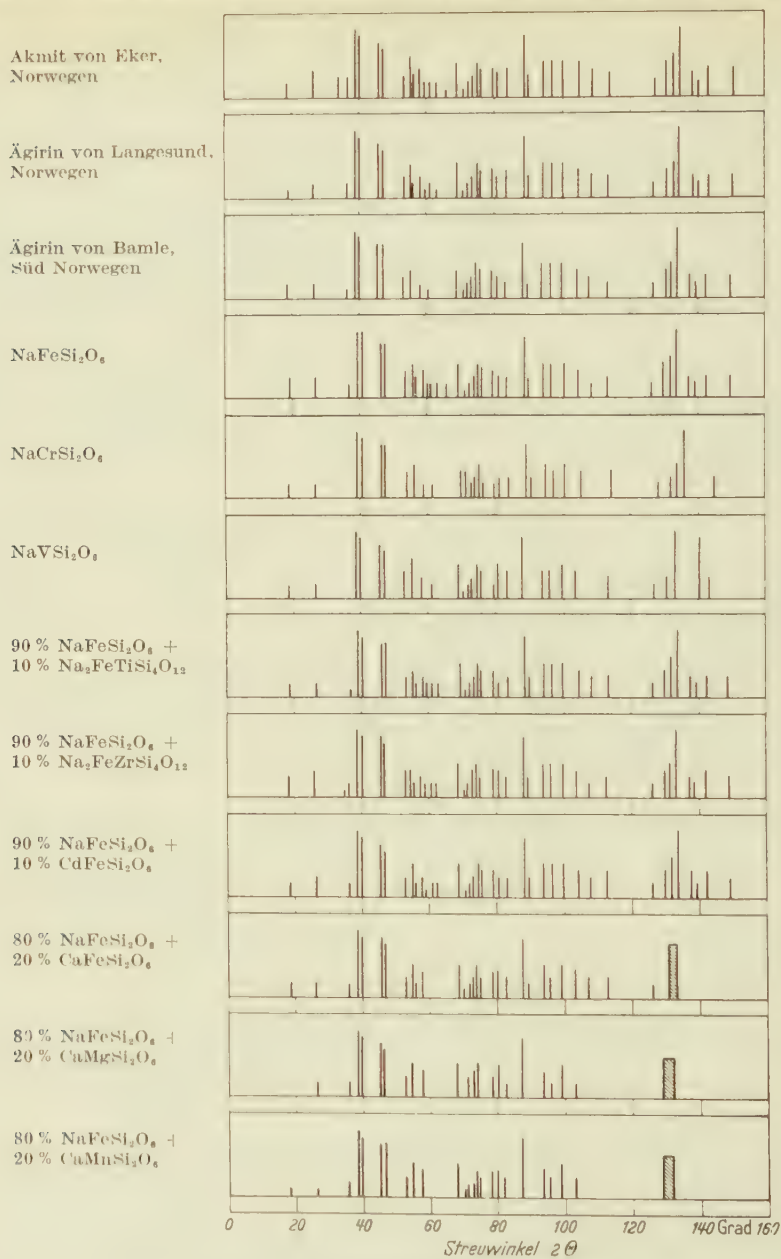
Der Pleochroismus ist nur schwach, es treten folgende Farben auf:

*X* grün, *Y* gelbgrün, *Z* gelb.

Die Kristalle zeigen Zonarbau, ein fast farbloser Kern ist von einem farbigen Rand umgeben.

## VI. Röntgenographischer Teil

Das Diagramm der untersuchten Ägirine stimmt mit dem Röntgendiagramm des reinen synthetischen Akmit überein. Die Aufnahmen der synthetischen Misch-

Abb. 21. Diagramme mit  $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung

kristalle, bei denen Titan, Zirkonium oder Cadmium eingebaut wurde, sind in allen Fällen gleich dem des reinen Akmit.

Dagegen tritt bei den Mischkristallen mit Diopsid, Hedenbergit und Johannsenit eine schwache Verschiebung der Linien auf; die Verbreiterung der letzten Linien kann darauf zurückzuführen sein, daß diese Mischkristalle teilweise Zonarbau haben, wie insbesondere bei Mischkristallen zwischen Akmit und Diopsid beobachtet werden konnte.

Eine Reihe von Diagrammen natürlicher und synthetischer Kristalle sind in Abb. 21 zusammengestellt. Auf der Abszisse ist  $2\theta$ , auf der Ordinate die geschätzte Intensität aufgetragen.

Frühere Untersuchungen der Struktur der Pyroxene ergaben, daß bei allen Pyroxenen das gleiche Bauprinzip vorliegt (WARREN und BISCOE, WYCKOFF, MERWIN und WASHINGTON).

Die Strukturgleichheit von Diopsid und Akmit wurde gezeigt durch Untersuchungen von WARREN und BISCOE, die unter Zugrundelegung der bekannten Struktur des Diopsid (WARREN und BRAGG) die Intensität einiger (hkO)-Reflexe des Akmit berechneten und befriedigende Übereinstimmung mit den geschätzten Intensitäten ihrer Drehkristallaufnahme fanden. Dabei wurde die stillschweigende Voraussetzung gemacht, daß die Zelldimensionen für beide Verbindungen gleich sind.

Abb. 22 zeigt eine Gegenüberstellung der Pulveraufnahmen von Ägirin und Diopsid.

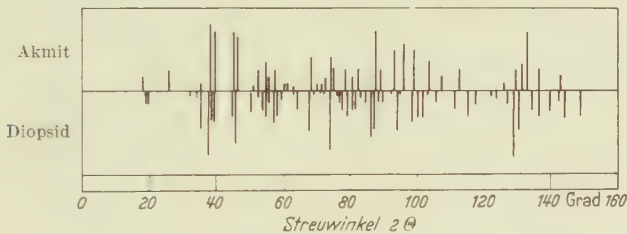


Abb. 22. Linienvergleich zwischen Akmit und Diopsid

Man sieht sofort, daß die Lage der Linien bei Akmit deutlich von der bei Diopsid abweicht.

Es wurde nun versucht, die Zelldimensionen von Akmit aus Pulveraufnahmen zu berechnen, wobei die Voraussetzung gemacht wurde, daß die Struktur ähnlich der des Diopsid sei und deshalb die Indizierung verschiedener Linien des Diopsid auf in der Nähe liegende Linien des Akmit übertragen werden darf. Doch zeigte sich bald, daß häufig mehrere Linien des Akmit der gleichen Linie des Diopsid zugeordnet werden konnten, so daß die Indizierung nicht eindeutig war.

Die gleichen Schwierigkeiten ergaben sich für eine Aufnahme mit der Guinier-Kammer.

Zu einer besseren Indizierung kamen wir durch Anfertigung einer Drehkristallaufnahme; als Einkristall verwendeten wir ein Spaltstück aus einem Ägirineinkristall von J Galiko in Grönland, welches optisch keine Fehler erkennen ließ. Es wurde um die *c*-Achse gedreht und die nullte und die erste Schichtlinie aufgenommen.

Zur Indizierung wurde gemäß der oben gemachten Voraussetzung die Reihenfolge der Reflexe vom Diopsid übernommen.

Die Gitterkonstante  $c$  wurde aus dem Schichtlinienabstand berechnet; die Berechnung der (0k0)-Reflexe ergab den Wert für  $b$ , die der (h00)-Reflexe lieferte einen Wert für  $a \cdot \sin \beta$ . Die so bestimmten Werte konnten durch Einsetzen in die (hk0)-Reflexe bestätigt werden.

Mit diesen Werten wurde aus den (kh1)-Reflexen der Wert von  $\beta$  berechnet, mit dessen Hilfe sich dann die Größe von  $a$  ergab.

Folgende Werte wurden gefunden:

$$\begin{aligned} a &= 9,66 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 8,79 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 5,26 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \beta &= 72,7 \pm 1^\circ \end{aligned}$$

Zur Kontrolle wurden mit den so erhaltenen Werten die  $d$ -Werte der wichtigsten Linien des Akmit berechnet und mit den entsprechenden Linien einer Aufnahme des Ägirin von J Galiko verglichen, die mit den Aufnahmen anderer Ägirine und des reinen Akmit identisch ist. Als Eichsubstanz war Silber zugemischt worden und die  $\Theta$ -Werte wurden entsprechend korrigiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt:

Tabelle 2

| (hkl) | $d_{\text{berechnet}}$ | $d_{\text{gemessen}}$ | (hkl) | $d_{\text{berechnet}}$ | $d_{\text{gemessen}}$ | (hkl) | $d_{\text{berechnet}}$ | $d_{\text{gemessen}}$ |
|-------|------------------------|-----------------------|-------|------------------------|-----------------------|-------|------------------------|-----------------------|
| (110) | 6,363                  | 6,399                 | (330) | 2,121                  | } 2,132               | (402) | 1,491                  | 1,504                 |
| (111) | 4,407                  | } 4,386               | (331) | 2,116                  |                       | (060) | 1,465                  | 1,465                 |
| (020) | 4,395                  |                       | (402) | 2,025                  | } 2,055               | (061) | 1,406                  | } 1,397               |
| (220) | 3,182                  | 3,175                 | (041) | 2,013                  |                       | (531) | 1,394                  |                       |
| (221) | 2,978                  | 2,988                 | (202) | 1,972                  | 1,984                 | (710) | 1,302                  | 1,300                 |
| (310) | 2,902                  | } 2,907               | (510) | 1,805                  | 1,797                 | (730) | 1,202                  | 1,200                 |
| (311) | 2,890                  |                       | (150) | 1,727                  | 1,734                 | (602) | 1,163                  | } 1,160               |
| (202) | 2,546                  | } 2,540               | (441) | 1,615                  | } 1,616               | (371) | 1,162                  |                       |
| (131) | 2,539                  |                       | (531) | 1,610                  |                       | (800) | 1,153                  | 1,152                 |
| (002) | 2,511                  | —                     | (440) | 1,591                  | 1,597                 | (750) | 1,055                  | 1,052                 |
| (221) | 2,468                  | 2,477                 | (600) | 1,537                  | } 1,535               | (570) | 1,038                  | 1,040                 |
| (311) | 2,253                  | 2,261                 | (602) | 1,530                  |                       |       |                        |                       |
|       |                        |                       | (350) | 1,526                  |                       |       |                        |                       |

Die restlichen Linien konnten nicht indiziert werden, da bei höheren  $\Theta$ -Werten die theoretisch möglichen Reflexe so dicht aufeinanderfolgen, daß ohne Kenntnis der zu erwartenden Intensität keine Entscheidung getroffen werden kann, welcher Reflex tatsächlich vorliegt.

Die Linie (002) sollte von (131) deutlich getrennt sein, doch konnte dies bei den normalen Pulveraufnahmen nie beobachtet werden; dagegen sind in der Guinier-Kammer-Aufnahme diese Linien getrennt.

Berechnet man aus den hier abgeleiteten Werten für  $a$ ,  $b$  und  $c$  das Achsenverhältnis, so ergibt sich gute Übereinstimmung mit den bei STRUNZ, S. 202, angegebenen Werten, welche aus optischen Messungen entnommen wurden:

$$\begin{aligned} \text{Berechnet: } a_0 : b_0 : c_0 &= 1,0990 : 1 : 0,5984; & \beta &= 107^\circ 20' \\ \text{STRUNZ: } a : b : c &= 1,0998 : 1 : 0,6012; & \beta &= 106^\circ 51'. \end{aligned}$$

Eine Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten, die Festlegung der Punktlagen im Gitter und die Ermittlung von möglichen Beziehungen zwischen Struktur und chemischer Konstitution müssen einer rein strukturellen Arbeit vorbehalten bleiben.

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erneut die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Farbe der Natriumeisenpyroxene und ihrer chemischen Konstitution aufgeworfen. Da die früheren Versuche, diese Frage auf analytischem Wege zu lösen, nicht zum Ziele geführt hatten, wurde hier das reine Endglied  $\text{NaFe}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_6$  synthetisch hergestellt; in weiteren Versuchen wurden Na und  $\text{Fe}^{3+}$  durch andere Ionen zu einem kleinen Teil ersetzt und der Einfluß auf die Farbe ermittelt.

Es wurden Versuche durchgeführt, bei denen Na durch Ca oder Cd,  $\text{Fe}^{3+}$  durch Mg,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , Co, Ni oder Zn ersetzt wurde; bei weiteren Versuchen wurde anstelle von  $\text{Fe}^{3+}$  zu einem kleinen Teil sowohl eines der obengenannten 2wertigen Ionen als auch  $\text{Ti}^{4+}$  oder  $\text{Zr}^{4+}$  eingebaut. Die erhaltenen Mischkristalle wurden optisch und röntgenographisch untersucht.

Zur näheren Charakterisierung dieser Mischglieder wurde in einer Reihe von Schliffen das Absorptionsspektrum in verschiedenen kristallographischen Richtungen bestimmt und mit den ebenfalls aufgenommenen Absorptionskurven von natürlichen Ägirinen verglichen.

Auf Grund der synthetischen Versuche werden folgende Definitionen vorgeschlagen: Die Namen Akmit und Ägirin sollen weiterhin für Natriumeisenpyroxen nebeneinander beibehalten werden, wobei die Abgrenzung gegenüber Ägirinaugit gemäß dem Vorschlag von TRÖGER (2) vorgenommen werden kann. Für die Unterscheidung der beiden Varietäten soll gemäß den bisherigen Gepflogenheiten die Farbe maßgebend sein.

Das reine Endglied  $\text{NaFe}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_6$  ist braun und muß deshalb als Akmit bezeichnet werden.

Ferner sind mit Akmit die Mischkristalle zu bezeichnen, bei denen das  $\text{Fe}^{3+}$  durch Mn ersetzt ist, da auch diese Glieder braune Farbe aufweisen; die Ansicht von GROUT konnte also durch synthetische Versuche bestätigt werden.

Die grüne Farbe der Ägirine in Richtung X und Y wird durch die gleichzeitige Anwesenheit von 2- und 3wertigem Eisen hervorgerufen, so daß als Ägirin diejenigen Mischkristalle zu bezeichnen sind, bei denen 3wertiges Eisen durch 2wertiges ersetzt ist. Der Einfluß des 2wertigen Eisens überwiegt dabei gegenüber dem Einfluß anderer Ionen.

Das häufigere Auftreten des Ägirin gegenüber Akmit hat also seine Ursache darin, daß in der Natur 2wertiges Eisen praktisch stets vorhanden ist.

Die Gitterkonstanten von Akmit und Ägirin sind im Bereich der hier erzielten Meßgenauigkeit gleich und wurden wie folgt bestimmt:

$$\begin{aligned} a &= 9,66 \text{ \AA} \\ b &= 8,79 \text{ \AA} \\ c &= 5,26 \text{ \AA} \\ \beta &= 72,7^\circ \end{aligned}$$

Herrn Prof. Dr. TH. ERNST möchte ich herzlich für die Überlassung dieses Themas, für die großzügige Unterstützung der Arbeit sowie für wertvolle Anregungen und Hinweise danken.

Die Arbeit wurde gefördert durch eine Spende keramischen Materials zum Bau der Versuchsöfen, wofür ich auch an dieser Stelle der Fa. Stemag in Lauf meinen Dank aussprechen möchte.

Der Fa. Elchem in Nürnberg danke ich für die Durchführung der Spektralanalysen sowie für die Anfertigung einer Aufnahme mit der Guinier-Kammer.

Ferner danke ich dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen für Überlassung, bzw. Anfertigung einiger Substanzen.

### Literatur

- BÄCKSTRÖM, H.: Sur la reproduction artificielle de l'aegyrine. *Bull. Soc. franç. Minéral.* **16**, 130—133 (1893). — BOWEN, N. L., and J. F. SCHAIRER: The fusion relations of acmite. *Amer. J. Sci.* **18**, 365—374 (1929). — BOWEN, N. L., J. F. SCHAIRER and E. POSNJAK: The System  $\text{CaO-FeO-SiO}_2$ . *Amer. J. Sci.* **26**, 193—284 (1933). — BOWEN, N. L., J. F. SCHAIRER and H. W. V. WILLEMS: The ternary system  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *Amer. J. Sci.* **20**, 405—455 (1930). — BRÖGGER, W. C.: Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenite. *Z. Kristallogr.* **16**, 295—338 (1890). — CARTER, P. T., and M. JBRARIM: The ternary system  $\text{Na}_2\text{O-FeO-SiO}_2$ . *J. Soc. Glass Technol.* **36**, 142—163 (1952). — GROUT, F.: Acmite occurrences on the Cuyuna range, Minnesota. *Amer. Mineralogist* **31**, 125—130 (1946). — HINTZE, C.: Handbuch der Mineralchemie, Bd. II, S. 1125 ff. Leipzig 1893. — POHL, R. W.: Einführung in die Optik, 2. u. 3. Aufl. Berlin 1941. — SABINE, P. A.: Optical properties and composition of acmitic pyroxenes. *Min. Mag.* **29**, 113—125 (1950). — STEINWEHR, H. E. v.: Zu den Ionenfarben des Eisens. *Fortschr. Mineral., Kristallogr. u. Petrogr.* **33**, 150—151 (1955). — STRUNZ, H.: Mineralogische Tabellen, 2. Aufl. Leipzig 1949. — TRÖGER, W. E.: (1) Spezielle Petrographie der Eruptivgesteine. Berlin 1935. — (2) Über den Fassait und über die Einteilung der Klinopyroxene. *Neues Jb. Mineral., Mh.* **1951**, 132—139. — (3) Tabellen zur optischen Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Stuttgart 1952. — VILLIERS, J. E. DE: Some minerals occurring in South African manganese deposits. *Trans. Geol. Soc. South Africa* **48**, 17—25 (1946). — WARREN, B. E., u. J. BISCOE: The crystal structure of the monoclinic pyroxenes. *Z. Kristallogr.* **80**, 391—401 (1931). — WARREN, B., u. W. L. BRAGG: The structure of diopside  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ . *Z. Kristallogr.* **69**, 168—193 (1929). — WASHINGTON, H. S., and H. E. MERWIN: The acmitic pyroxenes. *Amer. Mineralogist* **12**, 233—252 (1927). — WEYBERG, Z.: (1) Einige Worte über das Silikat  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ . *Zbl. Mineral., Geol. u. Paläont.* **1905**, 717—719. — (2) Über ein Ferri- und Chromsilikat. *Ann. Univ. Varsovie* **3**, 1—5 (1905). — (3) Über die Natriumchromsilikate. *Zbl. Mineral., Geol. u. Paläont.* **1908**, 519—523. — WEYL, W. A.: Coloured glasses. Sheffield 1954. — WINKLER, H. G. F.: Kristallgröße und Abkühlung. Heidelberg. *Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **1**, 86—104 (1947). — WYCKOFF, R. W. G., H. E. MERWIN and H. S. WASHINGTON: X-ray diffraction measurements upon the pyroxenes. *Amer. J. Sci.* **9/10**, 383—397 (1925). — YODER, H. S.: The Jadeite Problem. *Amer. J. Sci.* **248**, 225—248, 312—334 (1950).

Dr. KARL-HEINZ SCHÜLLER,  
Zentrallaboratorium der Steatit-Magnesia AG., Lauf/Pegnitz

## Lebenslauf

Ich wurde am 1. Juni 1928 in Nürnberg als Sohn des Apothekers Georg Schüller und seiner Ehefrau Margarete, geb. Neubauer, geboren. 1934 kam ich zur Schule, 1938 trat ich ins Realgymnasium Nürnberg über. Von Januar 1944 bis April 1946 mußte ich den Schulbesuch wegen Einberufung als Flakhelfer und zum Wehrdienst und nachfolgender Kriegsgefangenschaft unterbrechen. Nach meiner Entlassung besuchte ich die letzte Schulkasse und legte im März 1947 die Reifeprüfung ab. Nach längerer Tätigkeit am Chemischen Institut des Städt. Krankenhauses Nürnberg und Ableistung des zur Zulassung zum Studium erforderlichen halbjährigen Aufbaudienstes in Erlangen begann ich im Sommersemester 1948 mit dem Studium der Chemie in Bamberg, das ich im darauffolgenden Semester an der Universität Erlangen fortsetzte. Hier legte ich im Juli 1952 die Diplom-Vorprüfung und im Mai 1954 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker ab. Nach Fertigstellung der Diplomarbeit wechselte ich ganz zu dem schon vorher begonnenen Studium der Mineralogie über. Die vorstehende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1955 bis Mai 1957 im Mineralogischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt.

